

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**

**Departamento de Estratigrafía**



**TESIS DOCTORAL**

**El sistema termal de Alicún de las Torres (Granada)  
como análogo natural de escape de CO<sub>2</sub> en forma  
de DIC**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Antonio J. Prado Pérez**

Director:

**Luis Pérez del Villar  
Antonio Delgado Huertas**

**Madrid, 2011**

ISBN: 978-84-694-8494-4

© Antonio J. Prado Pérez, 2011

Departamento de Medio Ambiente  
CIEMAT

Departamento de Estratigrafía  
UCM



**Ciemat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas



# **EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS TORRES (Granada) COMO ANÁLOGO NATURAL DE ESCAPE DE CO<sub>2</sub> EN FORMA DE DIC: IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y COMO SUMIDERO DE CO<sub>2</sub>**

*MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN GEOLOGÍA*

PRESENTADA POR:

---

Antonio J. Prado Pérez  
DIRIGIDA POR:

*Vº Bº de los Directores*

---

**Dr. Luis Pérez del Villar Guillén**  
Investigador Científico Titular del  
Departamento de Medio Ambiente del  
CIEMAT

---

**Dr. Antonio Delgado Huertas**  
Investigador Científico Titular del CSIC,  
en el Instituto Andaluz de Ciencias de la  
Tierra (CSIC-Univ. Granada),

**Madrid, 2011**





# **El Sistema Termal de Alicún de las Torres (Granada) como Análogo Natural de Escape de CO<sub>2</sub> en Forma de DIC: Implicaciones Paleoclimáticas y como Sumidero de CO<sub>2</sub>**

Esta memoria ha sido elaborada en la Unidad de Integración de Sistemas perteneciente al Departamento de Medio Ambiente del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) bajo la dirección de los Doctores Luis Pérez del Villar Guillén y Antonio Delgado Huertas, y presentada por Antonio J. Prado Pérez para optar al grado de Doctor en Geología por la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

Madrid, 2011



*...Et Surge!!!*



## AGRADECIMIENTOS

*Para la realización de este trabajo se ha contado con la financiación de diferentes instituciones, especialmente del MICINN y fondos FEDER, a través del PSE-120000-2008-6, concretamente del subproyecto PSS-120000-2008-31.*

*Este trabajo se ha desarrollado en la División de Almacenamiento Geológico, concretamente en la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos, del Dpto. de Medio Ambiente del CIEMAT. A esta institución quiero agradecer todos los medios materiales, fundamentalmente la concesión de una beca FPI, y personales que ha puesto a mi disposición para la realización de este trabajo, el cual me ha iniciado en el apasionante mundo de la investigación científica aplicada.*

*No puedo empezar esta sección sin agradecer profundamente al Dr. Luis Pérez del Villar, responsable de la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos y director de este trabajo, todo el esfuerzo, interés, y dedicación continuada desde que me integré en la Unidad. Sus conocimientos, consejos, dudas, reflexiones y discusiones han conseguido que valore lo que significa ser un investigador. De verdad, gracias.*

*Del mismo modo quiero agradecer al Dr. Antonio Delgado los conocimientos aportados, fundamentalmente en el campo de los isótopos estables, así como los valiosos consejos, que sin duda han permitido mejorar el presente trabajo.*

*Gracias a D. José y D. Fernando Medialdea Casas, y especialmente a D. Fernando Medialdea Dziatzko y a D. Fernando Medina, del cuerpo directivo y técnico del Balneario de Alicún de las Torres, por la ayuda y facilidades prestadas en todo momento en las campañas de toma de muestras, así como por el interés mostrado por el correcto desarrollo de este trabajo. Sin vuestra colaboración las cosas hubieran sido más difíciles.*

*Mi más sincero agradecimiento a Raul Saldaña sin cuya inestimable ayuda y compañía en las largas campañas de campo y en las interminables jornadas de laboratorio este trabajo no hubiera sido posible.*

*También quiero agradecer al Dr. Enrique Aracil y al equipo de AGS S.L. la excelente labor realizada en las campañas de tomografía eléctrica. Igualmente vaya mi agradecimiento a D. José Sánchez y al equipo de TRT por la colaboración prestada.*

*Deseo agradecer al personal del grupo del laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín-CSIC (ahora integrado en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra), especialmente a D. Arsenio Granados, su dedicación en la preparación de las muestras de travertinos y de las aguas para la determinación de sus respectivas firmas isotópicas.*

*Quiero también agradecer al Prof. Dr. Luís F. Auqué, a la Profa. Dra. M<sup>a</sup> José Gimeno, a la Dra. Patricia Acero y a la Dra. M<sup>a</sup> Pilar Asta del Grupo de Modelización Geoquímica (GMG) de la Universidad de Zaragoza por su dedicación durante mi periodo de formación en dicha Universidad en los aspectos los aspectos hidrogeoquímicos tratados en este trabajo..*

*Igualmente gracias al Prof. Dr. Alejandro Martín de la Universidad de Extremadura y a su equipo por su ayuda en las determinaciones de los isótopos radiactivos en las aguas. Vaya también mi agradecimiento al grupo de geoquímica de gases de la Universidad de Florencia (Italia), dirigido por el Prof. Dr. Orlando Vaselli, por su desinteresada enseñanza en las técnicas de toma de muestras y análisis de gases. También deseo agradecer a Isabel Suárez del IGME por facilitarme la información existente en los archivos de dicho organismo, la cual ha sido de gran utilidad para la realización del trabajo.*

*Del mismo modo gracias a la Dra. María Teresa Crespo y a su grupo de trabajo por la ayuda prestada en la preparación de las muestras y posterior determinación de las relaciones isotópicas de las series naturales de desintegración radiactiva del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , así como por sus constantes comentarios y consejos desinteresados.*

*Igualmente, agradezco a Miguel Ángel Labajo su colaboración en la preparación y en el estudio de las muestras mediante Microscopía Electrónica de Barrido; a Luis Gutierrez Nebot, a Manuel Fernández García y a Miguel Sánchez del CIEMAT por su colaboración en las diferentes determinaciones analíticas que se han necesitado para caracterizar las muestras (MEB+EDX, DRX, ATD-TG y KPA)*

*Gracias a la Dra. R. Campos así como a A. González, I. Barrios y C. Puras, del laboratorio de porosimetría del CIEMAT, por las determinaciones de porosidad realizadas en muestras de travertinos, y por el apoyo personal diario.*

*Del mismo modo quiero expresar mi agradecimiento a Marta Pelayo por su apoyo diario, tanto a nivel científico como personal, lo cual me ha ayudado también a que este trabajo haya podido llevarse a buen puerto.*

*Gracias también a la Dra. Sonsoles Eguilior y al Dr. Antonio Hurtado por su colaboración en todo aquello que he necesitado durante la realización del trabajo y por las muestras de apoyo y recomendaciones recibidas por su parte. Igualmente quiero agradecer a D. Fernando Recreo el interés demostrado hacia mi quehacer diario desde que me incorporé a este centro de investigación.*

*No puedo dejar de agradecer la oportunidad que me ha dado el Departamento de Estratigrafía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la U.C.M al admitirme en el mismo para completar mis estudios de doctorado, fundamentalmente a la Dra. M<sup>a</sup> Antonia Fregenal, por ejercer como tutora académica y por ayudarme y contagiarme su optimismo cada vez que tenía algún problema. Igualmente quiero expresar mi gratitud al Departamento de Cristalografía y Mineralogía, especialmente a la Dra. Magdalena Rodas y a los Dres. José Barrenechea y Javier Luque por abrirme las puertas de la investigación y animarme a seguir en este campo profesional.*

*Del mismo modo quiero dar las gracias a los dos revisores anónimos. Sus comentarios y observaciones han enriquecido el trabajo.*

*También debo agradecer al Dr. M. A. Morcillo, a la Dra. Marta Oteo y a Eduardo Romero de la Unidad de Aplicaciones Biomédicas y Farmacocinéticas del CIEMAT, su apoyo, consejos y paciencia diaria, me lo habéis hecho más fácil.*

*Y por supuesto, muchas gracias a Adrián de la Torre, a Aída Domínguez, a Celia Rico, a Julio Rodrigo, a Marcos Mejuto, y a Sandra Carrasco, así como al resto de mis compañeros del CIEMAT por sus consejos científicos y no tan científicos que a buen seguro han mejorado este trabajo. Habéis conseguido que estos largos cuatro años de trabajo se hayan transformado en un tiempo lleno de buenos momentos. Gracias de corazón.*

*Del mismo modo quiero dar las gracias a Ángel, Oscar y a Rubén, vuestros ánimos me han empujado en los momentos más difíciles. Os lo agradezco de verdad.*

*Quiero agradecer profundamente a mis padres y a mis hermanos todo lo que soy. Os lo debo a los cuatro. Muchas gracias.*

*No quiero concluir estas líneas sin expresar mi gratitud a la persona más importante de mi vida, Vanesa. Sin tu apoyo y comprensión no estaría escribiendo estas líneas. Este trabajo es en parte tuyo, GRACIAS.*

# ÍNDICE GENERAL DEL TRABAJO

<i>Resumen.....</i>	<i>a</i>
<i>Abstract.....</i>	<i>c</i>
<i>Abreviaturas y Acrónimos.....</i>	<i>e</i>
<i>Estructura General De La Tesis .....</i>	<i>g</i>

## **CAPÍTULO 1. CONTEXTO GENERAL DEL ESTUDIO .....** **1**

<b>1. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1. 2. EL ESTUDIO POR ANALOGÍA Y LOS ANÁLOGOS NATURALES. ....</b>	<b>9</b>
1. 2. 1. Fundamentos e Historia del Conocimiento Analógico .....	9
1. 2. 2. Análogos Naturales de Almacenamiento y Escape de CO <sub>2</sub> .....	13
<b>1. 3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>16</b>
1. 3. 1. Análogos Naturales.....	16
1. 3. 2. Alicún de las Torres .....	23
<b>1. 4. OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>1. 5. REFERENCIAS .....</b>	<b>27</b>

## **CAPÍTULO 2. CONTEXTO GEOLÓGICO .....** **37**

<b>2. 1. GEOLOGÍA.....</b>	<b>37</b>
2. 1. 1. Introducción.....	37
2. 1. 2. Tectónica y Eustatismo. ....	38
2. 1. 3. Estratigrafía y Sedimentología.....	44
<b>2. 2. HIDROGEOLOGÍA.....</b>	<b>57</b>
2. 2. 1. Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza.....	57
2. 2. 2. Unidad Hidrogeológica de La Sierra de El Mencal .....	62
<b>2. 3. REFERENCIAS .....</b>	<b>66</b>

## **CAPÍTULO 3. HIDROGEOLOGÍA E HIDROGEOQUÍMICA DEL SISTEMA..** **71**

<b>3. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>71</b>
<b>3. 2. MUESTRAS Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>73</b>
3. 2. 1. Caracterización Química.....	74
3. 2. 2. Caracterización Isotópica.....	78
3. 2. 3. Modelo Hidrogeológico Conceptual .....	84
3. 2. 4. Modelización Hidrogeoquímica.....	85
3. 2. 5. Estudio de Solutos .....	86
3. 2. 6. Gases Disueltos y Libres en el Agua.....	86
<b>3. 3. MODELO HIDROGEOLOGICO CONCEPTUAL .....</b>	<b>92</b>
<b>3. 4. CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA.....</b>	<b>95</b>
3. 4. 1. Muestras .....	95
3. 4. 2. Análisis Estadístico Univariante Descriptivo .....	95
3. 4. 3. Clasificación Hidroquímica de las Aguas.....	97
3. 4. 4. Relaciones Iónicas (Análisis Bivariante).....	102
3. 4. 5. Análisis Multivariante .....	112
3. 4. 6. Resumen Preliminar .....	117



<b>3. 5. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA.....</b>	<b>121</b>
3. 5. 1. Muestras .....	121
3. 5. 2. Cálculo de Especiación-Solubilidad e Índices de Saturación .....	121
3. 5. 3. Modelización Inversa (Balance de Masas) .....	127
3. 5. 4. Geotermometría .....	132
3. 5. 5. Estudio de solutos.....	137
<b>3. 6. HIDROQUÍMICA ISOTÓPICA.....</b>	<b>148</b>
3. 6. 1. Isótopos Estables.....	148
3. 6. 2. Isótopos Radiactivos.....	156
<b>3. 7. GASES EN AGUAS .....</b>	<b>163</b>
<b>3. 8. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>165</b>
<b>3. 9. REFERENCIAS .....</b>	<b>171</b>

## **CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN GEOFÍSICA.....** 180

<b>4. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>180</b>
<b>4. 2. METODOLOGÍA.....</b>	<b>180</b>
4. 2. 1. Tomografía eléctrica .....	180
4. 2. 2. Geoestadística .....	183
4. 2. 3. Porosimetría.....	187
<b>4. 3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.....</b>	<b>189</b>
4. 3. 1. Interpretación general.....	189
4. 3. 2. Interpretación de detalle .....	210
4. 3. 3. Análisis Geoestadístico.....	214
<b>4. 4. CÁLCULO DEL VOLUMEN Y MASA DE TRAVERTINOS.....</b>	<b>235</b>
<b>4. 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>241</b>
<b>4. 6. REFERENCIAS .....</b>	<b>242</b>

## **CAPÍTULO 5. MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA: IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES .....** 245

<b>5. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>245</b>
<b>5. 2. MUESTRAS Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>246</b>
5. 2. 1. Muestras .....	246
5. 2. 2. Metodología de Estudio .....	249
<b>5. 3. CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA Y MINERALÓGICA .....</b>	<b>257</b>
5. 3. 1. Caracterización Petrográfica General.....	257
5. 3. 2. Caracterización Mineralógica General.....	274
5. 3. 3. Caracterización Mineralógica y Textural de Detalle .....	279
<b>5. 4. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA .....</b>	<b>291</b>
5. 4. 1. Elementos Mayores .....	291
5. 4. 2. Elementos Menores, Traza y Tierras Raras .....	300
5. 4. 3. Análisis Estadístico Multivariante.....	309
5. 4. 4. Geoquímica Isotópica .....	314
<b>5. 5. RESUMEN, CONCLUSIONES E IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES.....</b>	<b>361</b>
<b>5. 6. REFERENCIAS .....</b>	<b>366</b>

<b><u>CAPÍTULO 6. EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS TORRES COMO ANÁLOGO NATURAL DE ESCAPE DE CO<sub>2</sub>: IMPLICACIONES COMO SUMIDERO DE C, CO<sub>2</sub> Y METODOLÓGICAS</u></b>	<b>379</b>
6. 1. INTRODUCCIÓN .....	379
6. 2. EL ANÁLOGO NATURAL DE ALICÚN DE LAS TORRES .....	383
6. 3. EL CICLO DEL C EN EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS TORRES: IMPLICACIONES COMO SUMIDERO DE C Y DE CO <sub>2</sub> .....	385
6. 4. COMPARACIÓN CON OTROS ANÁLOGOS NATURALES DE ESCAPE DE CO <sub>2</sub>	391
6. 5. METODOLOGÍA GENERAL APLICABLE AL ESTUDIO DE ESCAPES DE CO <sub>2</sub> A PARTIR DE UN AGP.....	397
6. 4. REFERENCIAS .....	402
<b><u>CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES</u></b>	<b>407</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>412</b>



## RESUMEN

El aumento de casi 1 °C en la temperatura media del planeta durante el siglo XX; la disminución del volumen de hielo y nieve terrestre; la subida del nivel medio del mar; la variabilidad del clima y los episodios climáticos extremos que se suceden en la última década son sólo algunas de las evidencias de la realidad del cambio climático actual, causado, principalmente, por la acumulación en la atmósfera de gases de efecto invernadero.

Dada la problemática surgida sobre este tema en este último siglo, se ha hecho precisa la adopción de diferentes medidas para su control. Éste es el objetivo del Protocolo firmado en Diciembre de 1997 en la ciudad de Kyoto, Japón.

Una de las líneas tecnológicas que se llevan a cabo para evitar la emisión y acumulación de dichos gases es el “*secuestro del CO<sub>2</sub>*”, proceso que comprende tres líneas de actividad: captura, transporte y almacenamiento. Actualmente la alternativa más aceptada internacionalmente para almacenar CO<sub>2</sub> es el Almacenamiento Geológico Profundo. Así, en este contexto, nace el Proyecto Singular Estratégico PSE 120000-2008-6 “Tecnologías Avanzadas de generación, captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>”, aprobado el 31 de Octubre de 2008 por el Ministerio de Ciencia e Innovación”, el cual contempla, en su subproyecto PSS 120000-2008-31 “Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>” el estudio detallado del Análogo Natural de Escape de CO<sub>2</sub> en forma de DIC (Carbono Inorgánico Disuelto) del Balneario de Alicún de Las Torres (Provincia de Granada).

En el marco de este proyecto, por lo tanto, es donde se ha realizado el presente trabajo, el cual tiene como objetivo final el **evaluar la seguridad y el comportamiento, a largo plazo, de un AGP de CO<sub>2</sub>** mediante el estudio de los procesos físico-químicos que controlan la evolución hidrogeoquímica de un sistema natural análogo a un almacenamiento artificial de CO<sub>2</sub>. Para ello, se ha estudiado el Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada), el cual está considerado como un Análogo Natural de escape de CO<sub>2</sub> debido a que sus aguas presentan un alto contenido en carbono inorgánico disuelto (DIC), que escapa a través de un sistema de fallas de manera análoga a como ocurre en muchos almacenes naturales de dióxido de carbono y, por lo tanto, a como se espera que lo hagan en un AGP de CO<sub>2</sub>.

Además, se ha estudiado la relación existente entre el comportamiento hidrogeoquímico del Sistema Termal y las variaciones climáticas y ambientales. Para ello, se ha realizado la reconstrucción paleoclimática y paleoambiental de la zona en los últimos 225 ka mediante el estudio de los isótopos estables del O ( $\delta^{18}\text{O}$ ) y del C ( $\delta^{13}\text{C}$ ) en la formación de travertinos termogénicos asociada a los escapes de CO<sub>2</sub> existentes en el Sistema. De esa manera se ha tratado de analizar en qué medida las variaciones climáticas y/o ambientales han influido en el comportamiento hidrogeoquímico del Sistema Termal de Alicún de las Torres. Para finalizar se

ha calculado el balance de C en el Sistema desde que el CO<sub>2</sub> entra en el acuífero carbonatado profundo, proceso análogo al de inyección de CO<sub>2</sub> en un AGP, hasta que escapa, en forma de DIC. De esta manera se ha podido evaluar el Sistema como potencial sumidero de C y/o de CO<sub>2</sub>.

Para cumplir estos objetivos se ha realizado una minuciosa caracterización de cada una de las fases que constituyen el Sistema Termal (agua, gases y rocas) al objeto de entender el funcionamiento global del mismo. Para ello se ha hecho uso de los métodos clásicos de estudio para la caracterización hidrogeológica, hidroquímica, mineralógica y geoquímica del mismo. Además, en esta fase, también se ha determinado el contenido de C atrapado, en forma de CaCO<sub>3</sub>, en la formación de travertinos mediante el estudio geoestadístico de los datos obtenidos en las dos campañas de tomografía eléctrica realizadas en dicha formación carbonatada.

Una vez elaborado el modelo conceptual hidrogeológico del Sistema Termal de Alicún de las Torres, se han identificado, mediante modelizaciones hidrogeoquímicas, los principales procesos de interacción agua/gas/roca que controlan la evolución de las aguas del Sistema y se han establecido las principales analogías y relaciones entre estos procesos hidrogeoquímicos y los que se espera que ocurran en un AGP de CO<sub>2</sub>, en el caso de que se produjeran escapes de CO<sub>2</sub> en forma de DIC. De este modo, los procesos identificados podrían actuar como alarmas naturales ante posibles escapes de CO<sub>2</sub> en un almacenamiento artificial de dicho gas en un acuífero salino profundo. El presente trabajo finaliza con el desarrollo de una metodología general aplicable al estudio de los escapes de CO<sub>2</sub> a partir de un AGP de CO<sub>2</sub>.

En consecuencia, durante el desarrollo de este trabajo se ha tratado de demostrar que el estudio de los sistemas naturales análogos a un AGP de CO<sub>2</sub>, y de los procesos también análogos a los que pueden producirse en él, es una potente herramienta para evaluar el comportamiento y la seguridad, a largo plazo, de un AGP de CO<sub>2</sub>, por lo que es muy conveniente realizar este tipo de estudios antes de inyectar CO<sub>2</sub> en una formación geológica aparentemente favorable para servir de almacén para este gas de efecto invernadero. Además, estos sistemas y procesos análogos tienen gran utilidad para realizar demostraciones cualitativas acerca de la seguridad de un AGP de CO<sub>2</sub> y de sus efectos subsecuentes como en el caso del escape de CO<sub>2</sub> del Sistema Termal de Alicún de las Torres. En este sentido, conviene enfatizar que estas demostraciones sobre la seguridad son de gran interés para el gran público y para quienes tienen que tomar decisiones sobre la gestión del CO<sub>2</sub> generado artificialmente.

## ABSTRACT

The increase of almost 1 °C in the planet's average temperature throughout the 20<sup>th</sup> century; the decrease in ice/snow cover on the earth; the rise of the average sea level; climate variability and the extreme climatic events that have been taking place in the last decade are just some of the evidence of the reality of climate change, which is mainly the result of the greenhouse effect gases accumulation on the atmosphere.

A wide range of measures have been implemented to cope with the problems posed by climate change, among others, the Protocol signed in December 1997 in Kyoto, Japan.

One of the technological alternatives that are being utilised to avoid the emission and accumulation of these gases is "*CO<sub>2</sub> sequestration*". This process includes three research lines: capture, transport and storage. At the moment, the most accepted method to store carbon dioxide is Deep Geological Storage (DGS). Thus, in this context, the Special Strategic Project *PSE 120000-2008-6 "Advanced Technologies for CO<sub>2</sub> Generation, Capture and Storage"* adopted on October 31, 2008 by the Spanish Ministry of Science and Innovation has already been implemented. This PSE in its subproject N° 3, *PSS 120000-2008-31, "Geological Storage of CO<sub>2</sub>"*, envisages the detailed study of the natural analogue for CO<sub>2</sub> leakage of Alicún de las Torres (province of Granada).

It is in the context of this PSS, therefore, that the current work has been conducted. The work aims ultimately to provided a method of assessment of the safety and behaviour, in the long-term, of a CO<sub>2</sub> Deep Geological Storage (DGS) through the study of the physicochemical processes which control the hydro-geochemical evolution of a natural system; analogous to an artificial storage of CO<sub>2</sub>. To do this, an integral study of the Alicún de las Torres Thermal System (province of Granada), has been carried out. This Thermal System is considered as a Natural Analogue of CO<sub>2</sub> leakage because its waters have a high content of dissolved inorganic carbon (DIC) that escapes through an important system of faults, similar to what occurs in many other natural storages of carbon dioxide and analogous therefore to what could be expected in a CO<sub>2</sub> Deep Geological Storage system.

In addition, the relationship between the hydro-geochemical behavior of the Thermal System and the climatic and environmental changes has been studied. To do this, a **paleo-climatic and paleo-environmental reconstruction** of the area in the last 225 ka has been performed by studying the stable isotopes composition ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) in the thermogenic travertine formation related to the CO<sub>2</sub> leakage. By doing this, an analysis has been undertaken to determine how climate and/or environmental variations are related to the hydro-geochemical behaviour of the Alicún de las Torres Thermal System. Finally, the balance of C in the System, since CO<sub>2</sub> enters into the deep carbonate aquifer (which is the analogous process to the

injection of CO<sub>2</sub> in a DGS), until it leaks as DIC, has been calculated, in order to **evaluate the system as potential C and/or CO<sub>2</sub> sink**.

To achieve these goals a thorough characterization of each of the phases constituting the Thermal System (water, gas and rock) has been carried out in order to better understand the system's composite behaviour. For this purpose, the classical hydro-geological, hydro-geochemical, mineralogical and geochemical methodologies have been successfully applied in this work. Furthermore, at this stage, the content of C trapped as CaCO<sub>3</sub> in the travertine formation, has also been determined, by means of the geostatistical study of the data obtained by the two previous surveys of electrical tomography conducted in such carbonate formation.

Following the successful development of a hydro-geological conceptual model of the Alicún de las Torres Thermal System the main processes of water/gas/rock interaction which control the evolution of the Thermal System have been identified by hydro-geochemical modelling. In addition the main analogies and relationships between these identified hydro-geochemical processes have been established as well as those which are expected to occur in a CO<sub>2</sub>-DGS in the case of CO<sub>2</sub> leakages occur as DIC. Thus, these identified processes could act as natural warning systems against possible CO<sub>2</sub> leakages from an artificial storage of this gas in a deep saline aquifer. This work concludes with the development of a general methodology applicable to the study of CO<sub>2</sub> leakages from a CO<sub>2</sub>-DGS.

Consequently, the development of this work has sought to demonstrate that studies of such natural systems that are analogous to a CO<sub>2</sub>-DGS, and also of the processes similar to those that may occur in it, are powerful tools in assessing the safety and behavior, in the long term, of a CO<sub>2</sub>-DGS. This demonstration implies that the conducting of such studies may be useful, or even a prerequisite, for the practical implementation of systems for the injection of CO<sub>2</sub> into a deep geological formation with the aim of permanent storage of this greenhouse gas. Moreover, examples of natural systems and analogous processes may be useful for carrying out qualitative demonstrations in respect to the safety of a CO<sub>2</sub>-DGS and its subsequent effects as is the case of CO<sub>2</sub> leakage in the Alicún de las Torres Thermal System. In this regard, it should be emphasized that these types of demonstrations concerning risk assessments are of great interest to the general public and to those who would be required to make decisions on the management of artificially generated CO<sub>2</sub>.

## ***ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS***

---





## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>AN</b>	Análogo Natural
<b>AANN</b>	Análogos Naturales
<b>AAS</b>	Espectroscopía de Absorción Atómica
<b>ACA</b>	Acuífero Carbonatado Alpujárride
<b>ACP</b>	Análisis de Componentes Principales
<b>AGP</b>	Almacenamiento Geológico Profundo
<b>AN</b>	Análogo Natural.
<b>ANOVA</b>	Análisis de Varianza
<b>AR</b>	Activity Ratio, es la relación de actividades entre el $^{234}\text{U}$ y $^{238}\text{U}$
<b>ATD</b>	Análisis Térmico Diferencial
<b>B.A</b>	Evento Bølling-Allerød;
<b>BBQ</b>	Acuífero de Blanquizaes perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza
<b>BHV</b>	Acuífero de Hernán-Valle perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza
<b>BMP</b>	Acuífero Mio-pliocuaternario perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza
<b>CAC</b>	Procesos de Captura, Transporte y Almacenamiento de Carbono
<b>CFC</b>	Clorofluorocarburos
<b>CHG</b>	Confederación Hidrográfica del Guadalquivir
<b>CIEMAT</b>	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas
<b>CIT</b>	Carbono Inorgánico Total
<b>CSIC</b>	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
<b>DGOH</b>	Dirección General de Obras Hidráulicas
<b>D-O</b>	Eventos Dansgaard-Oeschger
<b>DOC</b>	Dissolved Organic Carbon
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>ECBM</b>	Enhanced Coalbed Methane Recovery
<b>EDX</b>	Sistema Analítico de Energías Dispersivas de Rayos X
<b>EEZ</b>	Estación Experimental del Zaidín
<b>EGR</b>	Enhanced Gas Recovery
<b>EMWL</b>	Eastern Meteoric Water Line
<b>EOR</b>	Enhanced Oil Recovery
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>EPICA</b>	Project for Ice Coring in Antarctica
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization
<b>FID</b>	Detector de Ionización de Llama
<b>GPS</b>	Global Positioning System
<b>GRIP</b>	Greenland Ice Core Project
<b>H</b>	Eventos Heinrich
<b>H<sub>0</sub></b>	Hipótesis Nula
<b>HSD</b>	Honestly Significant Differences
<b>I.S.</b>	Índice de Saturación
<b>IAEA</b>	Internacional Atomic Energy Agency
<b>ICP-MS</b>	Espectrometría de Masas de Plasma de Inducción acoplada
<b>ICP-OES</b>	Espectrometría de Emisión Óptica
<b>IGME</b>	Instituto Geológico y Minero de España
<b>IPCC</b>	Intergovernmental Panel on Climate Change
<b>IRMS</b>	Isotope Ratio Mass Spectrometry
<b>ISA</b>	Fuerza Iónica de una Solución.
<b>ITGE</b>	Instituto Tecnológico y Geominero de España
<b>KPA</b>	Fosforimetría Cinética Láser
<b>LGWL</b>	Local Groundwater Line
<b>LSC</b>	Determinación mediante Centelleo Líquido (Liquid Scintillation Counting)
<b>MCB</b>	Acuífero Carbonatado perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de El Mencil

<b>MDE</b>	Modelo Digital de Elevaciones
<b>MEB</b>	Microscopio Electrónico de Barrido
<b>MFD</b>	Acuífero del Fardes perteneciente a la Unidad Hidrogeológica del Mencal
<b>MICINN</b>	Ministerio de Ciencia e Innovación
<b>MIS</b>	Estudios Isotópicos Marinos
<b>MO</b>	Microscopía Óptica
<b>MOPU</b>	Ministerio de Obras Públicas
<b>MOT</b>	Otros Acuíferos de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal
<b>MWL</b>	Meteoric Water Line
<b>NACS</b>	Natural Analogues for Geological Sequestration
<b>NASCENT</b>	Natural Analogues for de Storage of CO <sub>2</sub> in the Geological Environment
<b>ND</b>	No Determinado por estar por debajo del límite de detección de la técnica.
<b>N-F</b>	Nevado-Filábride
<b>NP</b>	Nícoles Paralelos
<b>NX</b>	Nícoles Cruzados
<b>O.D</b>	Evento Oldest Dryas
<b>OIEA</b>	Organismo Internacional de Energía Atómica
<b>PAAS</b>	Post-Archaeon Australian Average Shale
<b>pCO<sub>2</sub></b>	Presión Parcial de CO <sub>2</sub>
<b>PSE</b>	Proyecto Singular Estratégico
<b>R.E</b>	Recta de Evaporación.
<b>R</b>	Coefficiente de correlación de Pearson
<b>REE</b>	Elementos del Grupo de las Tierras Raras
<b>RM</b>	Relación Molar
<b>RRAA</b>	Residuos Radiactivos de Alta Actividad
<b>SACS</b>	Saline Aquifer CO <sub>2</sub> Storage Programme
<b>ST</b>	Sistema Termal
<b>TCD</b>	Detector de Conductividad Térmica
<b>TG</b>	Termogravimétrico
<b>TIC</b>	Total Inorganic Carbon
<b>TIMS</b>	Espectrómetro de Masas de Ionización Térmica
<b>TOC</b>	Total Organic Carbon
<b>U.H.</b>	Unidad Hidrogeológica
<b>U.I.</b>	Unidad Inferior de Travertinos
<b>U.M.</b>	Unidad Intermedia de Travertinos
<b>U.S.</b>	Unidad Superior de Travertinos
<b>UTM</b>	Universal Transversa Mercator
<b>VER</b>	Volumen Elemental de Roca
<b>V-PDB</b>	Viena Pee De Belemnite
<b>V-SMOW</b>	Viena- Standard Mean Ocean Water
<b>WLMWL</b>	Weighted Local Meteoric Water Line
<b>WMWL</b>	Western Meteoric Water Line
<b>Y.D</b>	Evento Younger Dryas

## **ESTRUCTURA GENERAL DEL TRABAJO**

---



## ESTRUCTURA GENERAL DEL TRABAJO

Con el fin de facilitar al lector el seguimiento de esta memoria, realizada para la obtención del grado de Doctor en Geología por la Universidad Complutense de Madrid, y al objeto de que el lector pueda leer independientemente las distintas partes que lo constituyen, la tesis se ha dividido en 7 capítulos, los cuales constan, en general, de una breve introducción, seguida por la metodología detallada seguida durante la experimentación realizada, para continuar con la descripción y discusión de los resultados y acabar con un apartado de conclusiones. Además, cada capítulo finaliza con las referencias citadas en el texto.

Así, en el **Capítulo 1**, dedicado a contextualizar el estudio realizado, se hace una descripción somera del problema derivado de la acumulación de gases de efecto invernadero, particularmente el CO<sub>2</sub>, en la atmósfera, que no es otro que el cambio climático global; se describen las medidas internacionalmente más aceptadas para mitigar dicha acumulación de gases en la atmósfera; se revisa el estado del arte del método del conocimiento mediante el estudio por analogía aplicado al almacenamiento de residuos, entre ellos los gases de efecto invernadero; se revisan los principales resultados obtenidos en los distintos AANN de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub> estudiados en el mundo; y, por último, se ha realizado la revisión y el resumen de los principales trabajos llevados a cabo en el Sistema Termal de Alicún de las Torres y en su entorno.

En el **Capítulo 2** se enmarca al Sistema Termal de Alicún de las Torres dentro del modelo geológico e hidrogeológico general existente en la zona donde se ubica.

En el **Capítulo 3** se elabora el modelo hidrogeológico conceptual del Sistema, el cual ha servido de base para la caracterización hidroquímica y el estudio hidrogeoquímico del mismo que también se exponen en este Capítulo. Además, se ha incluido también el estudio isotópico de las aguas del Sistema y el de los gases, libres y disueltos en ellas.

Los **Capítulos 4 y 5** se centran en el estudio de la disposición, estructura y características mineralógicas y geoquímicas de las formaciones rocosas directamente relacionadas con el Sistema Termal, concretamente de la formación de travertinos. En el Capítulo 4 se ha estimado la cantidad de C atrapado por dichos carbonatos, mediante el estudio geoestadístico de los datos obtenidos en dos campañas de tomografía eléctrica realizadas sobre dicha formación rocosa, mientras que en el 5 se describen e interpretan minuciosamente las características texturales, petrográficas, mineralógicas y geoquímicas, incluyendo isótopos estables y radiactivos, de la formación de travertinos. Todos estos datos han permitido datar dichos materiales, así como reconstruir las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales bajo las cuales se formaron dichas rocas.

El **Capítulo 6** trata de relacionar los procesos identificados en el Sistema Termal de Alicún de las Torres con los procesos que pueden producirse en un AGP de CO<sub>2</sub>, durante y después de la inyección. Además, se ha evaluado el Sistema como un potencial sumidero de C y de CO<sub>2</sub>. El capítulo concluye con una propuesta de la metodología general de estudio, la cual debería aplicarse a los procesos de escape de CO<sub>2</sub> desde un AGP de CO<sub>2</sub>, con el fin de evaluar su comportamiento y la seguridad, a largo plazo; así como con la aplicación del estudio de los AANN a la comunicación social y a los responsables de la toma de decisiones en relación con la ejecución de un AGP de CO<sub>2</sub>

El **Capítulo 7** recoge las principales conclusiones y aportaciones de esta Tesis, clasificadas de acuerdo con esta estructura general seguida en este trabajo.

Además, se ha considerado oportuno incluir un apartado con 3 anexos en los que se recogen los datos que han sido utilizados para la realización de los capítulos antes enumerados, principalmente aquellos con una importante carga experimental de campo y laboratorio, así como la preparación de la instrumentación necesaria para la toma de muestras de los gases libres.

Por último, y para facilitar aún más la comprensión de la Tesis se ha creído necesario hacer las aclaraciones siguientes:

1. Dada la variedad y complejidad de los métodos de estudio empleados para cada uno de los aspectos tratados en esta investigación, se ha decidido excluir el capítulo de metodología tan frecuente en trabajos de esta misma naturaleza. En compensación, y como se ha dicho anteriormente, cada capítulo, particularmente los de índole experimental (capítulos 3, 4 y 5), contiene los aspectos metodológicos correspondientes. De ese modo se ha pretendido evitar un largo y tedioso capítulo general de Metodología.
2. Para facilitar el entendimiento de los resultados que se describen en los capítulos 4 y 5, dedicados al estudio de la formación de travertinos, se ha seguido un código de nombres y colores para cada una de las 3 unidades identificadas. Así, en todos los gráficos se muestra, en azul, la Unidad Superior (U.S); en verde, la Unidad Inferior (U.I); y, en rosa, la Unidad Intermedia (U.M)
3. Del mismo modo, la nomenclatura seguida para identificar las diferentes muestras tomadas en cada perfil responde a la siguiente codificación: la letra mayúscula de la sigla hace referencia a la Unidad donde está localizado el perfil del que se ha tomado la muestra; el primer número representa el número del perfil, ordenado de muro a techo, dentro de cada Unidad; y, finalmente, el número de tres dígitos hace referencia a

la distancia, medida en cm, entre la muestra y el inicio del perfil. P.ej: **S1-235** equivale a una muestra tomada en el **1<sup>er</sup>** perfil de la Unidad **S**uperior, a **235** cm del inicio de este. En este sentido, conviene aclarar también, que todos los perfiles son verticales.

4. Las relaciones isotópicas del oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) y del hidrógeno ( $\delta\text{D}$ ) medidas en las aguas están referidas al patrón de referencia V-SMOW, mientras que las del oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) y del carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) de los carbonatos están referidas al V-PDB. En algunos resultados se ha omitido esta notación para agilizar la lectura del texto.





## ***1. CONTEXTO GENERAL DEL ESTUDIO***

---



# **ÍNDICE CAPÍTULO 1**

<b><u>1. 1. INTRODUCCIÓN</u></b> .....	1
<b><u>1. 2. EL ESTUDIO POR ANALOGÍA Y LOS ANÁLOGOS NATURALES</u></b> .....	9
1. 2. 1. Fundamentos e Historia del Conocimiento Analógico .....	9
<b><u>1. 2. 2. Análogos Naturales de Almacenamiento y Escape de CO<sub>2</sub></u></b> .....	13
<b><u>1. 3. ANTECEDENTES</u></b> .....	16
<b><u>1. 3. 1. Análogos Naturales</u></b> .....	16
<b><u>1. 3. 2. Alicún de las Torres</u></b> .....	23
<b><u>1. 4. OBJETIVOS</u></b> .....	25
<b><u>1. 5. REFERENCIAS</u></b> .....	27



# 1. CONTEXTO GENERAL DEL ESTUDIO

## 1. 1. INTRODUCCIÓN

Entre las evidencias que parecen corroborar el proceso de cambio climático global que se está produciendo actualmente, íntimamente relacionado con la acumulación en la atmósfera de gases de efecto invernadero, especialmente de  $\text{CO}_2$ , destacan las siguientes: i) el aumento en  $0.6 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  (IPCC 2005) de la temperatura media del planeta durante el siglo XX (Fig.1.1); ii) la disminución del volumen de hielo y de la capa nieve terrestre, esta última en aproximadamente un 10 % de su extensión, desde finales de los años 60; iii) la subida del nivel medio del mar entre 0.1 y 0.2 m durante el siglo XX (Fig.1.2); y iv) la variabilidad del clima y los episodios climáticos extremos que han acaecido en la última década.

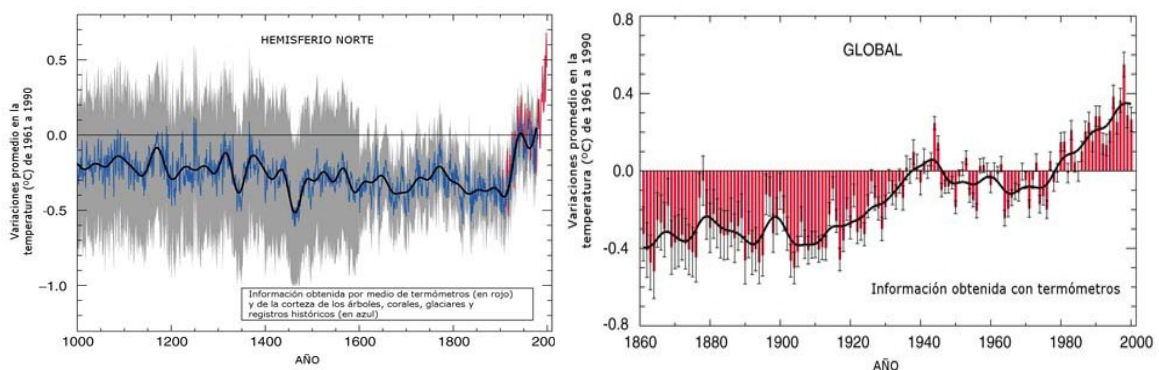


Fig. 1. 1. Ascenso del nivel del mar en el último siglo y predicciones para el presente (Watson et al., 2001)

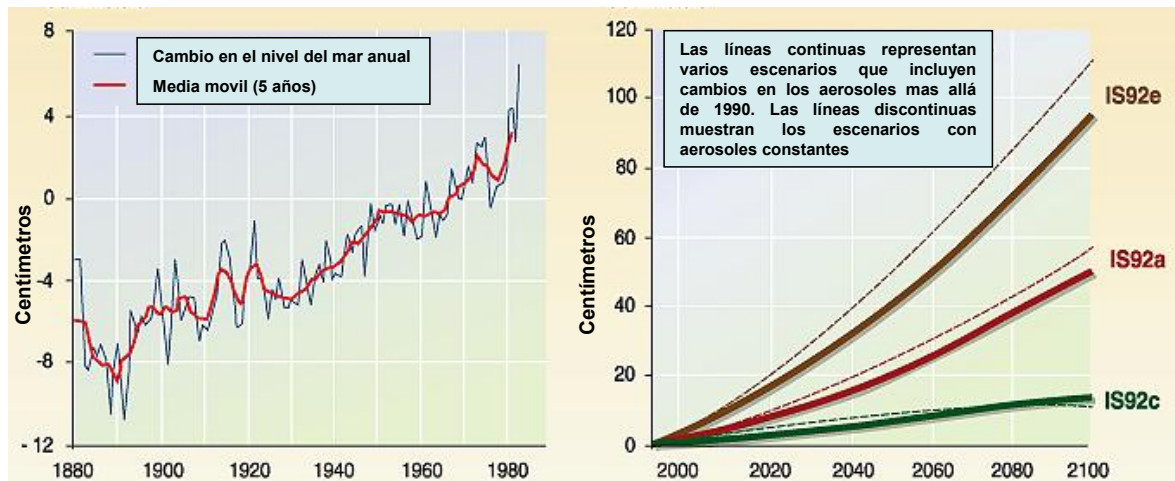


Fig. 1. 2. Ascenso del nivel del mar en el último siglo y predicciones para el futuro (Modificado de Watson et al., 2001)

Ante estos hechos, conviene explicar que uno de los procesos responsables de dicho cambio climático es el efecto invernadero. Éste se define como aquél por el cual determinados gases de una atmósfera planetaria retienen parte de la energía que el suelo emite después de haber sido calentado por la radiación solar. Por lo tanto, se conoce que el efecto invernadero es un proceso natural que retiene parte de la energía calorífica que desprende el planeta,

manteniendo su temperatura dentro de los límites que han permitido el desarrollo de la vida tal y como la conocemos. El comportamiento de los gases de efecto invernadero, aunque permiten el paso de las radiaciones de onda corta (radiaciones solares), retienen las de mayor longitud de onda que emanan de la superficie terrestre (radiaciones infrarrojas), por lo que la atmósfera se comporta como “transparente” para las radiaciones solares y “opaca” para las que refleja el suelo (Fig. 1. 3). En consecuencia, la superficie terrestre sufre un calentamiento aproximado de 33 °C, temperatura que hace posible la vida en la Tierra. Este proceso es el que se ha definido como efecto invernadero natural.

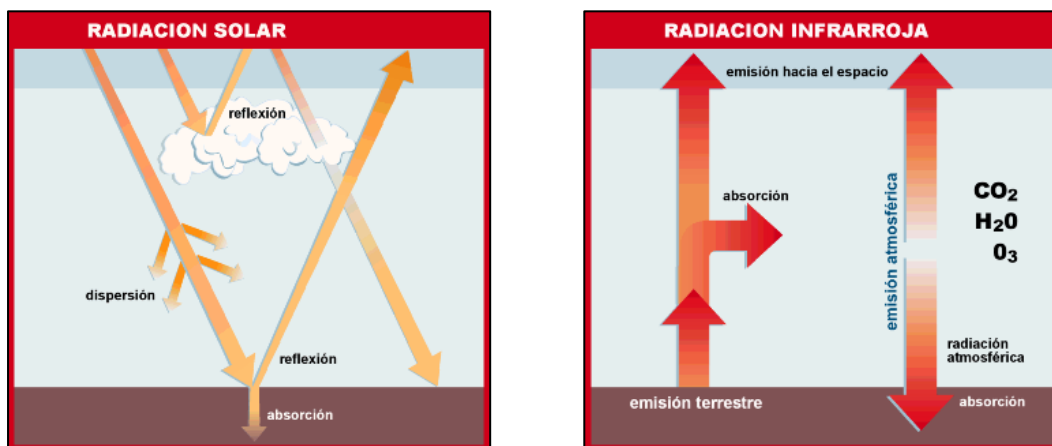


Fig. 1. 3. Distintas radiaciones que intervienen en el proceso del efecto invernadero.

El problema surge cuando los gases de efecto invernadero se acumulan masivamente en la atmósfera, ya que retienen excesivamente las radiaciones terrestres, provocando la elevación de la temperatura por encima de los valores naturales en la superficie terrestre. Este fenómeno es el que se denomina efecto invernadero antropogénico, que multiplica el efecto invernadero natural, produce el calentamiento global del planeta y, por consiguiente, un cambio climático que no se ajusta a las tendencias climáticas naturales.

Los gases de efecto invernadero son aquellos cuya presencia en la atmósfera son los responsables de dicho efecto y en ellos se incluyen: el vapor de agua (0-4 %); CO<sub>2</sub> (0.035 %); CH<sub>4</sub> (0.00018 %); los óxidos de nitrógeno (0.00003 %); el O<sub>3</sub> (0-0.1 %), y los clorofluorocarburos (CFC's) artificiales (Tabla 1.1). A pesar de que las concentraciones de estos gases en la atmósfera son poco importantes, particularmente si se comparan con el N<sub>2</sub> (78.1 %) y el O<sub>2</sub> (20.95 %), tienen, como se ha dicho anteriormente, un papel fundamental en el control de la temperatura de la superficie terrestre. Por ello, el conocimiento de la variabilidad de la concentración de estos gases en la atmósfera adquiere un papel fundamental en cualquier estudio climático que se realice.

**Tabla 1. 1.** Principales gases de efecto invernadero en los que influye la actividad humana y variación de su concentración en la atmósfera en el último siglo (Adaptada de Watson et al., 2001)

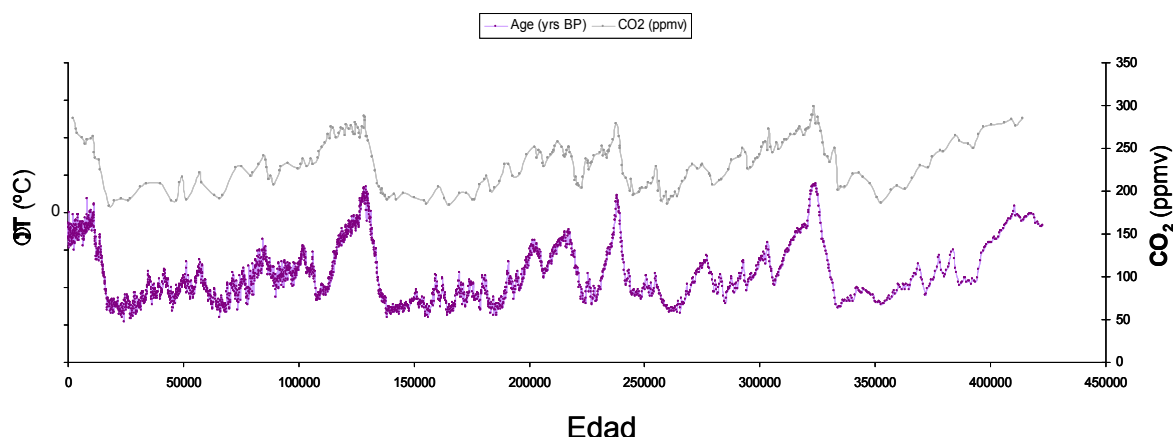
	<b>CO<sub>2</sub></b> (Dióxido de Carbono)	<b>CH<sub>4</sub></b> (Metano)	<b>N<sub>2</sub>O</b> (Óxido nitroso)	<b>CFC-11</b> (Clorofluoro- carbono-11)	<b>HFC-23</b> (Hidrofluoro- carbono-23)	<b>CF<sub>4</sub></b> (Perfluoro- metano)
<b>Concentración preindustrial</b>	280 ppm	700ppmm	270ppmm		0	0
<b>Concentración en 1998</b>	365ppm	1745ppmm	314ppmm	268ppb	14ppb	80ppb
<b>Tasas del cambio de concentración</b>	1.5ppm/año	7ppm/año	0.8ppmm/año	-1.4ppb/año	0.55ppb/año	1ppb/año
<b>Tiempo de vida en la Atmósfera</b>	5-200	12	114	45	260	>50,000

De este grupo de gases, el CO<sub>2</sub> es el principal causante del efecto invernadero antropogénico, ya que, el vapor de agua, aún siendo el principal gas de efecto invernadero en el sistema terrestre, su concentración en la atmósfera no está directamente relacionada ni condicionada por la actividad humana. En este sentido, se ha cuantificado que, a grandes rasgos, el CO<sub>2</sub> ha sido el responsable de que el efecto invernadero natural aumente en un 55 % aproximadamente durante la década de los 80 (Martín Chivelet, 1999). Si esta cifra es de por sí preocupante, más lo debería de ser el 45 % restante, que es la proporción causada por el aumento en la atmósfera de la concentración de los gases minoritarios: como los CFC's, responsables de incrementar este efecto en un 24 %, el CH<sub>4</sub>, en un 15 %, y el NO, en un 6 %.

Entre las numerosas campañas de investigación realizadas para cuantificar la influencia en el cambio climático de la acumulación del CO<sub>2</sub> en la atmósfera hay que destacar las relacionadas con los testigos de los sondeos en hielo, realizados fundamentalmente en el hemisferio norte, concretamente en Groenlandia (Camp Century, Proyectos GRIP, GISP2 y NGRIP), y en el sur, concretamente en la Antártida (Vostok, EPICA y Fuji Dome, fundamentalmente). En los testigos del sondeo antártico de Vostok se compararon las variaciones de las concentraciones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en las burbujas de aire atrapadas en el hielo con los cambios globales de la temperatura, calculados mediante el análisis isotópico del O<sub>2</sub>. De esta comparación se dedujo que, durante los periodos glaciares, las concentraciones de CO<sub>2</sub> eran hasta un tercio más bajas que en las épocas interglaciares, por lo que se establecía una relación directa entre la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y la variación de las temperaturas (Fig. 1. 4).

Además, de acuerdo con las gráficas de la Fig. 1. 4, la correlación existente entre la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y la temperatura a lo largo del tiempo indica la influencia de la concentración de este gas sobre la temperatura de la superficie terrestre. Además, si se tiene en cuenta el ritmo de crecimiento de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera (Fig. 1. 4. a), aproximadamente un 0.5 % anual (Martín-Chivelet, 1999), se deduce el gran impacto que tendrá, en un futuro, el aumento de la concentración de dicho gas sobre la temperatura terrestre, si no se mitigan las emisiones de CO<sub>2</sub> de origen antropogénico.





**Fig. 1. 4.** Gráficas en las que se representan la evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> y de la temperatura desde hace 400ka, según los datos obtenidos de las burbujas de aire atrapadas por el hielo atravesado por el sondeo antártico realizado en Vostok (Petit et al., 1990)

Ante este problema global, ha sido preciso adoptar medidas internacionales para controlarlo. Estas medidas se recogieron, por primera vez, en el llamado Protocolo de Kyoto, firmado por numerosos países en Diciembre de 1997, entre ellos España, y que tiene como objetivo principal **mitigar** el cambio climático global mediante la reducción, a nivel internacional, de las emisiones de los gases de efecto invernadero, como principales responsables del calentamiento del planeta.

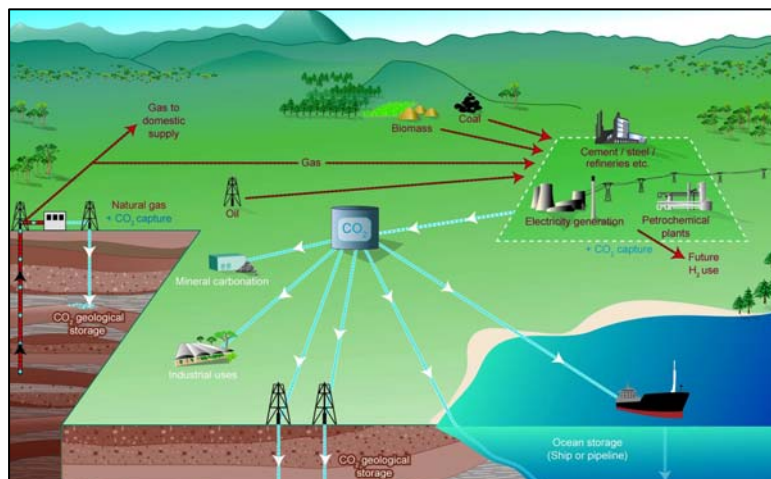
En el año 2002, el Parlamento Español aprobó, por unanimidad, la ratificación del Protocolo de Kyoto, comprometiéndose a limitar el aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Posteriormente, el Ministerio de Medio Ambiente presentó a la Unión Europea el Plan Nacional de Asignación de Emisiones, y en el año 2005 comenzó a funcionar el denominado Mercado de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero, el cual fijó las cuantías que deben pagarse por superar las cuotas asignadas de emisión a cada país. De esta manera, se dio un valor económico al CO<sub>2</sub> que se dejara de emitir a la atmósfera. En este sentido, España, al ratificar el Protocolo de Kyoto y al solidarizarse con la Unión Europea para reducir en un 8% las emisiones de los países que la componen, debe limitar el aumento de sus emisiones a un máximo del 15 % para el periodo 2008-2012, con relación a las emitidas en 1990. La importancia de este reto es de tal calado que en el año 2005 las emisiones españolas de CO<sub>2</sub> se situaban en un 52.2 % por encima de las del 1990, siendo el país que más se alejaba, por lo tanto, del cumplimiento de los objetivos anteriormente mencionados. Por ello, el incumplimiento del Protocolo de Kyoto sobre la economía española en el año 2010 podría alcanzar los 4.500 millones de € anuales (PTECO<sub>2</sub>, 2008)

Posteriormente, la Comisión Europea, en su comunicación sobre el esfuerzo que deberán de hacer los estados miembros para reducir sus emisiones a fin de cumplir los compromisos

adquiridos por la Comunidad hasta 2020, asignaba a España, para el 2020, un límite de reducción de sus emisiones del 10 %, en relación con los niveles de emisión del 2005.

De acuerdo con estas cifras, la reducción de emisiones de  $\text{CO}_2$  debería afectar a todos los sectores productivos consumidores de energía, incluyendo al sector de generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles. Además, debería estimular a la participación de otras fuentes alternativas y limpias de energía primaria para cubrir la demanda, así como aumentar la eficiencia energética y **desarrollar tecnologías para solucionar los problemas que plantean los procesos de captura, transporte y almacenamiento (CAC) de  $\text{CO}_2$** , con el fin de reducir o evitar que el  $\text{CO}_2$  antropogénico contribuya a aumentar el efecto invernadero y, por lo tanto, el cambio climático.

Las tecnologías CAC para el secuestro final y definitivo del  $\text{CO}_2$ , definido por las Naciones Unidas en el 2002 como la captura y almacenamiento estable de dicho gas emitido por todos los sistemas energéticos, comprende, como se ha dicho anteriormente, tres líneas principales de actuación. Éstas son: i) la captura; ii) el transporte; y iii) el almacenamiento del  $\text{CO}_2$  (Fig.1. 5). Respecto a la tercera línea, la alternativa más aceptada actual e internacionalmente es la del Almacenamiento Geológico Profundo de dicho gas (AGP- $\text{CO}_2$ ), con o sin rendimiento económico. No obstante, aunque teóricamente existen otros posibles sumideros de  $\text{CO}_2$ , como son las grandes masas oceánicas de agua (Fig. 1. 6), ya que en éstas podrían transferirse el 80 % de las emisiones industriales actuales, por procesos naturales y en el plazo de unos 1000 años, esta opción está por el momento descartada por la UE, ya que aún requiere muchos estudios para conocer los procesos involucrados antes de que dicha opción pueda utilizarse comercialmente.



**Fig. 1. 5.** Diagrama esquemático del sistema de secuestro de  $\text{CO}_2$  (Watson et al., 2001)

Entre los almacenes geológicos destacan, por su potencial de almacenamiento, las formaciones permeables profundas (acuíferos salinos profundos), los yacimientos de

hidrocarburos (petróleo y gas) agotados o en vías de agotamiento, y las minas de carbón de difícil explotación.

En el caso de los yacimientos agotados de hidrocarburos hay que destacar que, si bien la idea de usarlos como almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$  es relativamente reciente, ya existe, desde la década de los años 60, una amplia experiencia en inyectar  $\text{CO}_2$  para la recuperación marginal de hidrocarburos (*EOR: Enhanced Oil Recovery*) y de gas (*EGR: Enhanced Gas Recovery*) (ver Martínez et al., 2008).

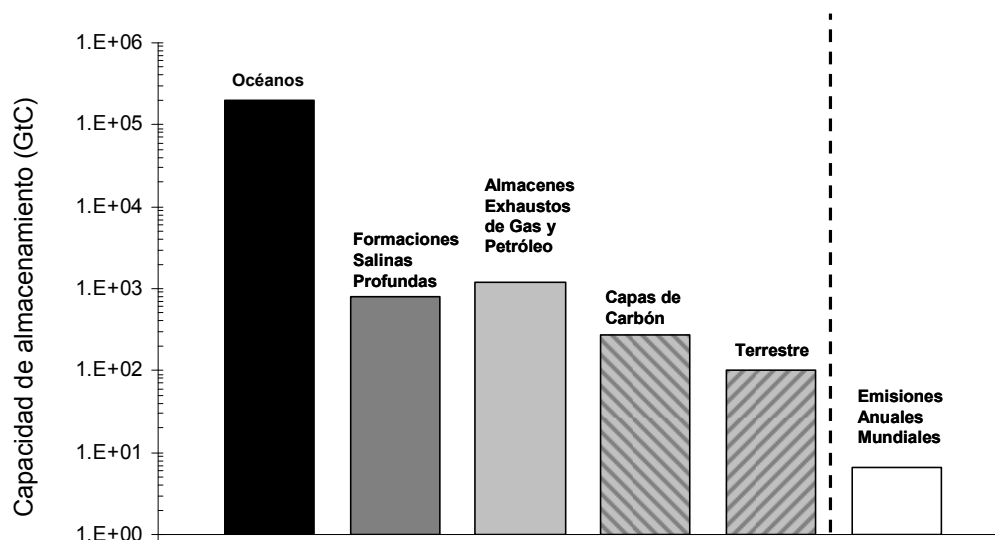


Fig. 1. 6. Capacidades de las diferentes alternativas para almacenar el  $\text{CO}_2$  antropogénico.

La idea de almacenar  $\text{CO}_2$  en minas de carbón de difícil explotación, pero con  $\text{CH}_4$  adsorbido en las discontinuidades del combustible fósil, está basada en que el primer gas es adsorbido más fácilmente por el carbón que el segundo, al cual desplaza, por lo que esta opción, denominada: “*Enhanced Coalbed Methane Recovery*” (ECBM), es doblemente rentable. Sin embargo, los resultados obtenidos en USA, Canadá y Europa, concretamente en las minas de la cuenca de la Alta Silesia, no han sido, por el momento, demasiado alentadores (ver Martínez et al., 2008).

La tercera opción para almacenar el  $\text{CO}_2$  es el aprovechamiento de formaciones geológicas permeables, concretamente acuíferos salinos profundos inútiles para su aprovechamiento, en los que el  $\text{CO}_2$  se almacenaría en estado supercrítico, que se alcanza por encima de su “punto crítico”, definido por una temperatura de 31.1 °C y una presión de 7.38 MPa ó 72.8 atm. (Fig.1. 7). En estas condiciones, el  $\text{CO}_2$  se comporta como un gas en cuanto tiende a ocupar todo el espacio disponible, pero con una densidad de un líquido, la cual aumenta, en función de la temperatura y la presión, desde 200 a 900  $\text{kg/m}^3$  (Hendriks y Blok, 1993; Holloway y Savage, 1993). En la naturaleza, en zonas con un gradiente geotérmico medio de 25 °C/km y un gradiente de presión hidrostática media de 10 MPa/km, la temperatura y la presión alcanzadas

a profundidades comprendidas entre 800-850 m son precisamente las adecuadas para que el  $\text{CO}_2$  se encuentre en estado supercrítico. Es decir, con una densidad próxima a los  $750 \text{ kg/m}^3$ .

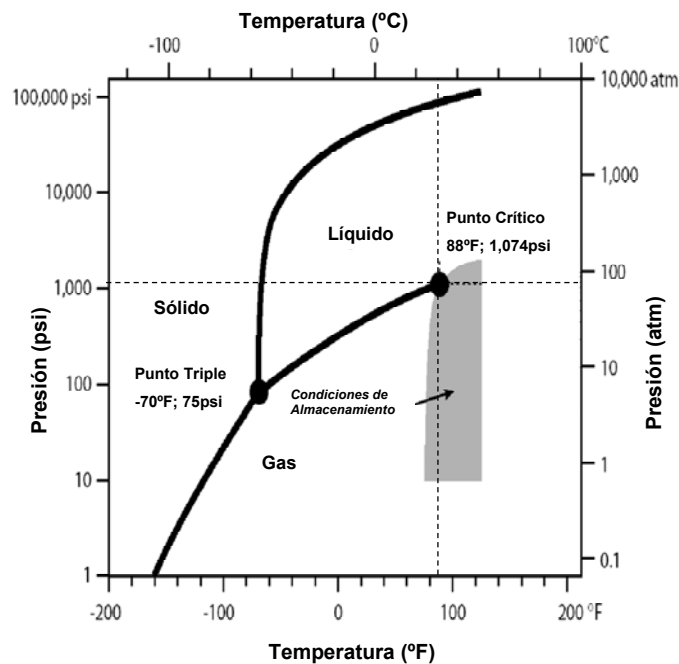


Fig. 1. 7. Diagrama de fases del  $\text{CO}_2$ .

Sin embargo, sobre esta opción, que es actualmente una de las más aceptadas en Europa, se tiene poca experiencia, a excepción hecha de los resultados que se están obteniendo en el proyecto SACS (*Saline Aquifer  $\text{CO}_2$  Storage Programme*) que, financiado por la UE, se está desarrollando en la plataforma SLEIPNER, en el Mar del Norte (ver Martínez et al., 2008)

En definitiva, cualquiera que sea la opción que se adopte, que estará en función de las características geológicas y de la existencia o no de yacimientos de hidrocarburos y/o carbón en cada país, el reto fundamental de la tercera línea de actuación de las tecnologías CAC es que el AGP de  $\text{CO}_2$  sea seguro a largo plazo ( $>10^3$  años), minimizándose así los riesgos de fuga del  $\text{CO}_2$  y sus repercusiones nocivas sobre los acuíferos más someros y explotables de agua dulce, suelos, vegetación, seres vivos y atmósfera. En este sentido, puede decirse que el riesgo de fugas de  $\text{CO}_2$  desde un acuífero salino profundo puede ser elevado si se tiene en cuenta, como se explicará más adelante, su gran capacidad de almacenamiento y la falta de conocimiento y experiencia sobre el comportamiento del  $\text{CO}_2$  en el propio acuífero y sobre la respuesta geomecánica de los materiales confinantes del sistema.

Dado que los riesgos que a largo plazo pueden derivarse de esta opción de almacenamiento, así como los derivados de las instalaciones superficiales necesarias y del proceso de inyección del gas, tienen una gran incidencia sobre la aceptación pública de esta opción de almacenamiento, conviene decir que los segundos pueden reducirse mediante técnicas de disminución de riesgos y medidas de seguridad, perfectamente conocidas y controladas. Sin

embargo, los riesgos a largo plazo derivados del propio almacenamiento constituye un área de conocimiento relativamente nueva, cuyos proyectos de investigación son escasos y, por lo general, inacabados o en vías de finalización.

De acuerdo con lo anterior, uno de los principales objetivos de los proyectos de I+D+i relacionados con el almacenamiento de CO<sub>2</sub>, tanto en acuíferos salinos profundos como en las otras formaciones geológicas anteriormente citadas, es el de evaluar las tasas de fuga de CO<sub>2</sub> y consecuentemente el comportamiento y la seguridad, a largo plazo, del AGP de CO<sub>2</sub>. Para ello, es necesario aumentar el conocimiento sobre la interacción entre el CO<sub>2</sub> y la roca almacén, los materiales de sellado y los recubrimientos de los sondeos realizados o existentes en la zona del almacenamiento, así como las vías de migración, naturales o artificiales, del CO<sub>2</sub> y la resistencia de los materiales que recubren la formación favorable para su almacenamiento.

Por otra parte, la **monitorización** para detectar fugas de CO<sub>2</sub> y para estudiar el comportamiento de éste en el almacenamiento juega un papel primordial en todos los programas de I+D+i en curso. Sin embargo, aunque las técnicas de monitorización permiten estudiar el movimiento del CO<sub>2</sub> en el almacenamiento y detectar el CO<sub>2</sub> en el aire, agua y suelos, resulta difícil cuantificar las fugas de CO<sub>2</sub> desde el almacenamiento, lo que se debe a problemas de resolución de las técnicas empleadas. Por ello, son varios los programas de I+D+i que investigan las posibilidades de combinar diferentes técnicas para optimizar e incrementar la resolución de los métodos de monitorización.

En este trabajo, enfocado fundamentalmente al estudio de un proceso de escape de CO<sub>2</sub> desde un reservorio natural de este gas, se ha aplicado una metodología clásica de estudio que ha conllevado la caracterización y modelización geológica, hidrogeológica, e hidrogeoquímica y mineralógica del Sistema Termal de Alicún de las Torres, caracterizado por aguas ricas en DIC y <sup>222</sup>Rn, así como por una extensa formación de travertinos termogénicos asociada al mismo. Este Sistema Termal se ha considerado como un buen ejemplo de un análogo natural de escape de CO<sub>2</sub>, ya que muchos de los procesos que se han identificado en él son los que pueden esperarse durante y después de almacenar artificialmente CO<sub>2</sub> en un acuífero profundo carbonático.

## 1. 2. EL ESTUDIO POR ANALOGÍA Y LOS ANÁLOGOS NATURALES.

La comunidad científica internacional ha aceptado, general y rápidamente, que la extrapolación a largo plazo de la seguridad de los almacenamientos geológicos profundos de los residuos industriales tóxicos (p.ej. residuos radiactivos de alta actividad, mineros y metalúrgicos y de gases de efecto invernadero) no puede hacerse de manera satisfactoria sobre la base de investigaciones realizadas, a corto plazo, en el laboratorio (Petit, 1992). Por ello, los países afectados por estos problemas han desarrollado métodos de investigación, por aproximaciones sucesivas, los cuales incluyen tanto los ensayos a corto plazo en el laboratorio, en los que las variables que intervienen están controladas, como el estudio de los análogos naturales. En estos últimos se pueden identificar procesos muy lentos que permiten, además, predecir sus efectos a largo plazo, así como validar los modelos de predicción previamente formulados en la etapa experimental realizada en el laboratorio. Entre estas dos fases de investigación se puede situar la denominada de ensayos en plantas piloto o experimentos *in situ*, la cual permite la investigación de procesos en funcionamiento en un sistema complejo, pero solamente a corto plazo. En estos experimentos *in situ* podrían encuadrarse los que se han denominado análogos industriales.

Aunque el campo de investigación de los análogos naturales ha crecido rápidamente en los últimos 30 años y su aplicación se ha extendido desde los residuos radiactivos hasta los gases de efecto invernadero, no existe todavía consenso sobre su utilidad, ya que frecuentemente se argumenta que el método analógico de conocimiento no es un método verdaderamente científico y que, por lo tanto, la información que se deriva del estudio analógico de sistemas naturales es siempre cuestionable (Petit, 1992). En cualquier caso, parece conveniente traer aquí algunas ideas sobre el método analógico de conocimiento que, en comparación con otros métodos considerados más científicos, demuestran que dicho método está suficientemente fundamentado.

En este sentido, es razonable recordar aquí la definición ampliamente aceptada de analogía, que se puede formular de la siguiente manera: *“es un concepto que está relacionado con la semejanza estructural de sistemas, basándose en el isomorfismo de las relaciones entre sus elementos o partes constituyentes y de las propiedades que se derivan de esas relaciones. Por ello, estos sistemas y sus componentes no son sustancialmente diferentes”*. Este concepto fue ideado por los griegos para la Geometría y en relación con la noción de proporción, ya que *analogía*, en griego, se corresponde con la palabra latina **“proportio”**.

La desconfianza que algunos investigadores tienen en los análogos naturales proviene, en gran medida, de las connotaciones negativas del razonamiento por analogía, ya que tal expresión está normalmente asociada con la idea de que la información derivada de dicho método de conocimiento es vaga y ambigua, en contraste con la derivada de los métodos inductivos y

deductivos, sobre los que esencialmente se fundamenta la ciencia. Sin embargo, en opinión de otros investigadores (p.ej. Petit, 1992), estas ideas negativas son demasiado simples y están afectadas por equivocaciones y malentendidos importantes, lo que el citado autor justifica afirmando que entre los métodos inductivo, deductivo y analógico no existe un límite neto como pudiera parecer, sino que es una cuestión, al menos, sujeta a discusión.

Sin embargo, está claro que el conocimiento por analogía no puede sustituir a la deducción, que es un método lógico elemental ni, en menor grado, al método inductivo. Sin embargo, el método analógico es un proceso psicológico clave en el descubrimiento científico. Así, numerosos estudios sobre historia y sociología de la ciencia han demostrado que la analogía es uno de los procesos mentales más importantes que han llevado a los investigadores a descubrimientos importantes y a la elaboración de modelos y teorías idóneos (Bawden, 1986; Garfield, 1989; Holton, 1975; Root-Bernstein, 1988). Además, el autor recuerda que los métodos científicos actuales, tales como los de clasificación de objetos naturales en categorías, usan el razonamiento por analogía, asumiendo que objetos obviamente diferentes tiene más características comunes con otros de su misma categoría que con objetos de otras categorías.

En este mismo sentido, R. C. Ewing (en Petit, 1992), parafraseando la famosa sentencia de Hutton (1785): *“el presente es la llave del pasado”*, y que dio origen al método moderno del conocimiento geológico, dijo que: *“el pasado es también la clave del futuro”*. Esta última sentencia, aplicada a nuestros objetivos, hay que entenderla en el siguiente sentido: *“nuestra habilidad para predecir el comportamiento más probable de un almacenamiento geológico profundo de cualquier tipo de residuo industrial contaminante debe ser evaluada de acuerdo con nuestra capacidad de explicar completamente cualquier proceso geológico pasado”*.

Otro punto en contra de la aplicación del estudio analógico a sistemas naturales es que los resultados que se obtienen suelen ser de carácter cualitativo, mientras que para establecer modelos de predicción del comportamiento de un almacenamiento geológico profundo son necesarios datos cuantitativos. Sin embargo, se puede argumentar que, en las últimas tres décadas, las ciencias de la Tierra han evolucionado hacia la cuantificación de los procesos naturales, como resultado de la aplicación, cada vez más generalizada, de los conceptos físicos y químicos, así como de métodos y herramientas analíticas. Sin embargo, las condiciones de contorno en el medio natural están generalmente mal definidas, lo que da lugar a grandes incertidumbres sobre la validez de los datos medidos o deducidos. No obstante, hay que asumir que la extrema dificultad de predecir el futuro radica, precisamente, en el carácter indefinido de dichas condiciones de contorno. Éste es actualmente el desafío de la predicción geológica que se está desarrollando en los últimos años, con las limitaciones conocidas, como es la predicción de terremotos, erupciones volcánicas y periodos de glaciación (Petit, 1992). Además, para la construcción de un modelo se necesita información cualitativa que permita la

organización estructural y jerárquica de los conceptos, para introducir, después y oportunamente, los datos cuantitativos necesarios de aquellos procesos incluidos en el modelo.

Consecuentemente, el razonamiento por analogía juega un papel importante en la investigación científica. Así, dado que ciertas demostraciones no siempre pueden hacerse directamente sino mediante razonamientos deductivos, la analogía no tiene porqué entrar en competición con el razonamiento científico normal. Por el contrario, es el medio para obtener información cualitativa y, ocasionalmente, cuantitativa de sistemas complejos y equivalentes a otros no disponibles, como por ejemplo los almacenamientos geológicos de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA), de residuos industriales tóxicos o de CO<sub>2</sub>. Igualmente, el razonamiento por analogía es de gran utilidad para la predicción del comportamiento de dichos almacenamientos a plazos de tiempo inaccesibles a los experimentos en el laboratorio e *in situ*.

Por último, el razonamiento por analogía tampoco debe minusvalorarse en la evaluación de la seguridad de un almacenamiento geológico profundo ni en la transmisión de los resultados científicos al gran público no familiarizado con el método científico (Petit, 1992)

Teniendo en cuenta todo lo anterior, y de acuerdo con Miller et al. (2000), la definición del término *análogo natural* ha evolucionado en los últimos años para adaptarse a los cambios que se han ido produciendo en la aceptación y aplicación del estudio de los análogos naturales a la industria del almacenamiento geológico profundo de RRAA. El término fue acuñado en la década de los años 70, extendiéndose rápidamente hasta llegar a ser de uso común. La definición primitiva del término análogo natural se debe a Côme y Chapman (1986), quienes lo definieron como: *la existencia de materiales o procesos semejantes a los esperados en un determinado almacenamiento geológico de residuos*.

Esta definición ha evolucionado a medida que ha ido creciendo el uso de los análogos naturales para el desarrollo y validación de los modelos conceptuales y numéricos del comportamiento de un almacenamiento de residuos radiactivos. Así, McKinley (1989) consideró que: *la esencia de un análogo natural es el poder validar los modelos conceptuales o matemáticos y no un aspecto particular del sistema*. Este punto de vista fue reflejado por la IAEA (1989), diciendo que: *los análogos naturales están definidos más por la metodología usada para estudiarlos y validarlos que por cualquiera de las propiedades fisicoquímicas intrínsecas que puedan poseer*.

Esta definición ha sido generalmente aceptada durante los últimos años, a la vez que se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de los análogos naturales para apoyar directamente la evaluación del comportamiento de un almacenamiento geológico de RRAA, mediante el desarrollo y comprobación de modelos. Además, recientemente se ha observado gran interés en el uso de los análogos naturales en demostraciones no técnicas de seguridad, las cuales no



confían en el uso de códigos y modelos de evaluación del comportamiento. En este sentido, hay que reconocer que las demostraciones sobre la seguridad son de gran interés para quienes tienen que tomar decisiones sobre la gestión práctica de los residuos, ya que proporcionan una visión global del comportamiento de un almacenamiento. Consecuentemente, cualquier definición de análogo natural debe reflejar su uso doble (evaluación del comportamiento y de la seguridad) y no limitarse solamente a apoyar directamente la evaluación del comportamiento de un almacenamiento.

Además, en un intento de restringir más los estudios de análogos naturales y orientarlos hacia procesos individuales y concretos, en los que se pueden encontrar buenas analogías, Chapman et al. (1984) propusieron las siguientes guías para seleccionar dichos procesos concretos:

- El proceso análogo a investigar en el sistema natural elegido debe ser claro y neto. En el caso de que estuviesen solapados varios procesos, éstos deben ser identificados, cuantificados y separados del proceso análogo elegido.
- La analogía química debe ser buena. No siempre es posible estudiar el comportamiento de un sistema mineral, elemento químico o isótopo que sea idéntico a aquel o aquellos cuyo comportamiento se quiere evaluar. En este caso, las limitaciones deben ser totalmente conocidas.
- La magnitud de las distintas variables fisicoquímicas involucradas en el proceso deben determinarse por métodos independientes y no deben diferir grandemente con las esperadas en un almacenamiento.
- Las condiciones de contorno del sistema deben ser identificables; p. e. si el sistema es abierto o cerrado, y qué cantidad de material estuvo afectado por el proceso análogo seleccionado.
- La escala de tiempos del proceso debe poder medirse, ya que este factor es importante para un análogo natural.

Hasta la fecha, los estudios de análogos naturales del almacenamiento geológico profundo de RRAA se han realizado sobre un amplio número de sistemas naturales, entre los que se incluyen los yacimientos de elementos radiactivos (U y/o Th) y tierras raras y reactores naturales de fisión, como los de Oklo (Gabón) (ver Pérez del Villar et al., 2008)

En consecuencia, y al igual que los yacimientos de U pueden ser excelentes análogos naturales del almacenamiento de RRAA, los análogos naturales del almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> son, por excelencia, los yacimientos naturales de este gas, tanto los que han estado sellados a lo largo de la escala de los tiempos geológicos, como aquellos en los que el gas se ha escapado o se está escapando hacia la superficie (Damen et al., 2003). Además, al igual que ocurre con los yacimientos de U, los yacimientos de CO<sub>2</sub> no siempre reúnen todas las características necesarias para ser análogos integrales de un almacenamiento de CO<sub>2</sub>, pero algunos de los procesos mineralogénicos, geoquímicos, físicos y fisicoquímicos y de escape que en ellos se observan pueden ser análogos a los que se pueden esperar en un almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

Por último, el estudio de un análogo natural, ya sea de almacenamiento o de escape de CO<sub>2</sub>, no debe confundirse con los estudios de caracterización de un sitio concreto elegido para un almacenamiento. Estos últimos proporcionan datos para evaluar el comportamiento de un almacenamiento sobre la base de la naturaleza de los materiales en los que el almacenamiento geológico va a realizarse. Sin embargo, los estudios de los análogos naturales proporcionan información sobre el comportamiento y efectos subsecuentes del almacenamiento y/o escape de CO<sub>2</sub>, y los datos pueden utilizarse tanto para el sitio estudiado como, más frecuentemente, para sitios diferentes. En otras palabras, el estudio de un análogo natural es aquél que proporciona información sobre el comportamiento de un almacenamiento, la cual, aunque derivada de un sitio determinado, es aplicable a otros (Miller, 1996).

### **1. 2. 1. Análogos Naturales de Almacenamiento y Escape de CO<sub>2</sub>**

Con el fin de seleccionar adecuadamente la formación sedimentaria destinada a servir como formación almacén de CO<sub>2</sub> en la que se garantice, además, la seguridad del AGP-CO<sub>2</sub>, se deben identificar y caracterizar los procesos de interacción entre los fluidos enriquecidos en CO<sub>2</sub> y dichas formaciones. Así, a pesar de que los ejercicios de modelización y los trabajos experimentales de campo y laboratorio aportan una información valiosa acerca de los procesos involucrados en dicho almacenamiento (André et al., 2007; Audigane et al., 2007; Bateman et al., 2005; Bertier et al., 2006; Cipolli et al., 2004; Emberley et al., 2005; Gaus et al., 2005b; Gherardi et al., 2007; Gunter et al., 1997, 2000; Johnson et al., 2001, 2004; Kaszuba et al., 2003, 2005; Knauss et al., 2005; Lagneau et al., 2005; Moore et al., 2005; Noiriel et al., 2005; Pruess et al., 2004; Rochelle et al., 2002; Shiraki y Dunn, 2000; Soong et al., 2004; White et al., 2005; Xu et al., 2004, 2005, 2007), se puede afirmar que, en la actualidad, las únicas fuentes de información fiables para evaluar el comportamiento y la seguridad, a largo plazo, de un AGP de CO<sub>2</sub> en un acuífero salino profundo son los sistemas naturales análogos e industriales de almacenamiento de CO<sub>2</sub>. En este contexto, son numerosos los programas internacionales de investigación que se están llevando a cabo sobre análogos industriales y naturales de un AGP y de las fugas naturales y artificiales de CO<sub>2</sub>.

**Los análogos industriales**, que son aquellas zonas en las que se está inyectando CO<sub>2</sub> para recuperar petróleo y gas natural de yacimientos muy esquilados; CH<sub>4</sub> de carbones; e incluso en acuíferos salinos profundos, ofrecen la oportunidad de estudiar el comportamiento del CO<sub>2</sub> en el almacenamiento geológico, las fugas a través de los pozos abandonados y el riesgo asociado a la propia inyección del CO<sub>2</sub>. Sin embargo, **los análogos naturales** resultan muy útiles para alcanzar un mayor grado de conocimiento sobre los procesos físicos, químicos y mineralógicos de interacción, a largo plazo, entre el CO<sub>2</sub> y las rocas almacén y confinamiento, las tasas de fuga, las vías de migración del CO<sub>2</sub>, así como sus efectos sobre las aguas subterráneas y ecosistemas (ver Pérez del Villar et al., 2008)

Dentro de los análogos naturales, en la actualidad los estudios se están orientando, por un lado, a los **análogos naturales de almacenamiento**, que son aquellos sistemas en los que el CO<sub>2</sub> se ha almacenado de manera natural a lo largo de la historia geológica del sitio donde se encuentran y, por otro, a los **análogos naturales de escape** que son aquellos sistemas en los que se ha producido la migración natural del CO<sub>2</sub>. En los primeros, la existencia de trampas naturales ha sido la responsable de la acumulación de grandes cantidades de gas, por lo que las altas presiones parciales de CO<sub>2</sub> así alcanzadas pueden aportar información válida sobre los procesos que se pueden esperar en las zonas más cercanas a los puntos de inyección del CO<sub>2</sub> en un AGP (Auqué et al., 2009). Los segundos están caracterizados por bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, por lo que constituyen, probablemente, los principales análogos naturales que permiten estudiar los procesos de interacción agua/roca, a largo plazo, en las zonas más alejadas de la inyección del CO<sub>2</sub> supercrítico (Auqué et al., 2009). En este sentido, destacarían los sistemas hidrotermales con altos contenidos en carbono inorgánico total (CIT).

Además, los análogos naturales ofrecen la posibilidad de comprobar y perfeccionar las metodologías necesarias para la selección y evaluación de la seguridad de los potenciales emplazamientos considerados para el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> (Pearce et al., 1996 y Stevens et al., 2001). En general, los problemas que se plantean son aquellos que están relacionados con los efectos de las altas concentraciones de CO<sub>2</sub> sobre la mineralogía y las características físicas del sistema de almacenamiento, ya que, si bien se han publicado estudios sobre la interacción entre el CO<sub>2</sub> y minerales durante la diagénesis de rocas sedimentarias (Hutcheon et al., 1980) y la producción de porosidad secundaria (Crossey et al., 1984; Surdam et al., 1984), éstos no estaban orientados hacia yacimientos con altas concentraciones de CO<sub>2</sub> que puedan servir como análogos naturales de un almacenamiento. En este sentido, resulta esencial conocer cómo interacciona el CO<sub>2</sub> con las rocas y los fluidos profundos para asegurar la integridad de un almacenamiento y predecir el destino último del CO<sub>2</sub>.

Del mismo modo, hay que señalar que la relación de analogía entre las acumulaciones naturales y el almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> está poco definida, por lo que, para orientar este tema, resulta útil considerar las acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> de una manera semejante a las acumulaciones de hidrocarburos. Así, el CO<sub>2</sub> es capaz de fluir desde zonas con alta presión hasta otras de más baja presión, hasta que una trampa lo impida, tal y como le ocurre al petróleo. Por ello, para describir acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> y predecir así su comportamiento *in situ*, se ha propuesto el concepto de “Sistema CO<sub>2</sub>” como análogo al concepto de “Sistema Petróleo” (Magoon y Dow, 1994). El “Sistema Petróleo” incluye la identificación de la roca fuente, el tiempo que dura la formación del petróleo, el tiempo invertido y el camino seguido en su migración, y las trampas y los sellos naturales que impiden su migración y facilitan su acumulación. En paralelo, el “Sistema CO<sub>2</sub>” incluye la fuente del CO<sub>2</sub>, la duración de su generación, el tiempo consumido y el camino seguido durante su migración, y los sellos y trampas que impiden que el CO<sub>2</sub> migre hacia la superficie. Este concepto puede ayudar a predecir cómo se comportará el CO<sub>2</sub> cuando se almacene en una formación geológica. Un aspecto importante para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> es documentar la duración de la formación del CO<sub>2</sub> natural y de la migración hacia la trampa y, por lo tanto, determinar el tiempo que puede permanecer el CO<sub>2</sub> en una formación geológica. Este tiempo puede indicar si el CO<sub>2</sub> puede permanecer en una formación geológica durante miles de años, que es el mínimo admitido en los programas de almacenamiento geológico de dicho gas.

Determinando la fuente del CO<sub>2</sub> y la formación geológica en la que está atrapado, se puede identificar el camino seguido por el CO<sub>2</sub>, lo que, a su vez, ayudará a conocer cómo es el movimiento subterráneo del gas. Además, deben estudiarse también las vías de migración al objeto de determinar el efecto del CO<sub>2</sub> sobre la formación geológica durante la migración y después del último almacenamiento.

La fuente del CO<sub>2</sub> de un yacimiento puede ser orgánica o inorgánica. La primera incluye la degradación térmica de la materia orgánica y la reducción biogénica o termoquímica de sulfatos. La segunda incluye el metamorfismo de contacto de carbonatos, reacciones entre arcillas y carbonatos a temperaturas superiores a 100 °C, y el desprendimiento de volátiles durante el enfriamiento de un magma. El análisis de gases y de sus señales isotópicas, específicamente el análisis isotópico del C estable; de los gases nobles; y de las concentraciones relativas de los componentes gaseosos (p.ej. % CO<sub>2</sub>) es útil para determinar la fuente del CO<sub>2</sub>. El análisis isotópico del C estable se utiliza para determinar la fuente del CO<sub>2</sub> y para conocer los campos productivos de CO<sub>2</sub> que pertenecen al mismo sistema. Generalmente, el CO<sub>2</sub> con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  comprendidos entre 0 y -10 ‰ se deriva de fuentes inorgánicas, mientras que valores < -10 ‰ indican fuentes orgánicas. El CO<sub>2</sub> de campos productivos con una fuente común suelen tener valores similares de  $\delta^{13}\text{C}$ , ya que no suele existir fraccionamiento isotópico durante la migración del gas desde una trampa a otra. Los isótopos de los gases nobles, particularmente los de He, Ne y Xe, que son elementos traza típicos de

las acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub>, pueden usarse para diferenciar fuentes inorgánicas. La relación <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He se usa comúnmente para distinguir entre fuentes mantélicas y corticales, ya que el CO<sub>2</sub> procedente de las primeras tiende a estar enriquecido en <sup>3</sup>He con relación al <sup>4</sup>He. Además, la relación CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He puede usarse como otro trazador del CO<sub>2</sub> de origen mantélico. Las concentraciones relativas de los gases mayoritarios pueden ayudar a identificar la dirección de la migración desde la fuente al campo más distal del “Sistema de CO<sub>2</sub>”. A la inversa, identificando la dirección de la migración, se puede contribuir a identificar la localización de la fuente del CO<sub>2</sub>.

Por lo que se refiere a la duración de la generación y migración del CO<sub>2</sub>, las inclusiones fluidas pueden proporcionar datos que permiten acotar la duración de la migración del gas en los campos. Si las inclusiones fluidas ricas en CO<sub>2</sub> están en las zonas de crecimiento de los minerales diagenéticos o en las micro-fracturas selladas, las relaciones de corte entre las alineaciones de dichas inclusiones pueden usarse para determinar la cronología relativa de la recarga del CO<sub>2</sub> en la trampa o almacenamiento natural. Además, el análisis microtermométrico de las inclusiones fluidas puede proporcionar evidencias de la historia térmica del almacenamiento natural, así como evidencias de la historia posterior a la recarga y de la presión del almacenamiento natural. Los grandes cambios en la historia de la presión pueden indicar escapes o recargas en el almacenamiento.

Por todo esto, una de las primeras tareas durante las etapas de selección y diseño de un emplazamiento de almacenamiento de CO<sub>2</sub>, debe ser la correcta caracterización geoquímica e hidrogeoquímica de los potenciales emplazamientos, así como la definición de las características iniciales de dichas zonas.

### **1. 3. ANTECEDENTES**

#### **1. 3. 1. Análogos Naturales**

Aunque los estudios de los yacimientos naturales de CO<sub>2</sub> como análogos naturales no están aún suficientemente desarrollados, algunos autores (Czernichowski-Lauriol et al., 1996; Pearce et al., 1996) han incluido en sus trabajos los yacimientos de CO<sub>2</sub> existentes en el mundo (Fig. 1. 8), y han definido las reacciones experimentales entre el CO<sub>2</sub> con las rocas almacén (Pearce y Rochelle, 1999). Desde ese momento, muchos trabajos han estudiado los efectos de los escapes de CO<sub>2</sub> en la geoquímica de las aguas (Evans et al., 2002; Wang y Jaffe, 2004; Yoshimura et al., 2004), en las reacciones geoquímicas de los minerales (Stephens y Hering, 2002; Yoshimura et al., 2004), así como en el desarrollo de la vegetación asociada a este tipo de escapes (Bergfeld et al., 2001; Cook et al., 2001). Además, en la última década son muchos los trabajos que evalúan la seguridad de un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub> mediante el estudio de los análogos naturales de escape (Beaubien et al., 2005; Czernichowski-Lauriol et

al., 2003; Hawkins, 2004; Lewicki et al., 2007; Nordbotten et al., 2005, Oldenburg y Lewicki, 2006; Riding, 2006)

En este contexto, y al objeto de estudiar todos los procesos que tienen lugar en un almacenamiento profundo artificial de CO<sub>2</sub>, en los últimos años se ha realizado el estudio coordinado de numerosos análogos naturales en Estados Unidos, Europa y Australia, agrupados en tres grandes programas, cuyas siglas son: **NACS** (The Natural Analogues for Geological Sequestration), para el estadounidense; **NASCENT** (The Natural Analogues for the Storage of CO<sub>2</sub> in the Geological Environment), para el europeo; y **GEODISC**, para el australiano.



**Fig. 1. 8.** Ejemplos de acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> en el mundo. Las regiones que contienen muchos campos están señaladas con una línea continua. La aparente ausencia de acumulaciones en América del Sur, Sudáfrica y centro y norte de Asia es probablemente debido a la falta de datos más que a la falta de acumulaciones de CO<sub>2</sub>.

En el programa de EEUU (NACS), liderado por “*Advanced Resources International, Inc.*” (ARI), se han evaluado los grandes campos comerciales de CO<sub>2</sub> en EEUU. Las industrias asociadas: “Kinder Morgan”, “Ridgeway” y “Denbury Resources” están aportando datos geológicos y técnicos de sus grandes campos de CO<sub>2</sub>, como son McElmo Dome, St Johns-Springerville y Jackson Dome, respectivamente. Estos campos, localizados en áreas escasamente pobladas (Fig. 1. 9), han proporcionado ideas sobre el tiempo de migración y almacenamiento del CO<sub>2</sub>, los efectos geoquímicos y mineralógicos del CO<sub>2</sub> sobre la roca almacén, y sobre las operaciones, seguridad, y costes de la manipulación y distribución del CO<sub>2</sub>.

En el programa europeo (NASCENT), liderado por el Servicio Geológico Británico, han participado, además de la industria privada, universidades y diversos servicios geológicos europeos. Estuvo enfocado a la evaluación de los yacimientos naturales de CO<sub>2</sub> en Europa, algunos de los cuales afloran en superficie, por lo que dan ideas de los efectos del CO<sub>2</sub> sobre el medio geológico superficial y la actividad humana en regiones densamente pobladas. Los

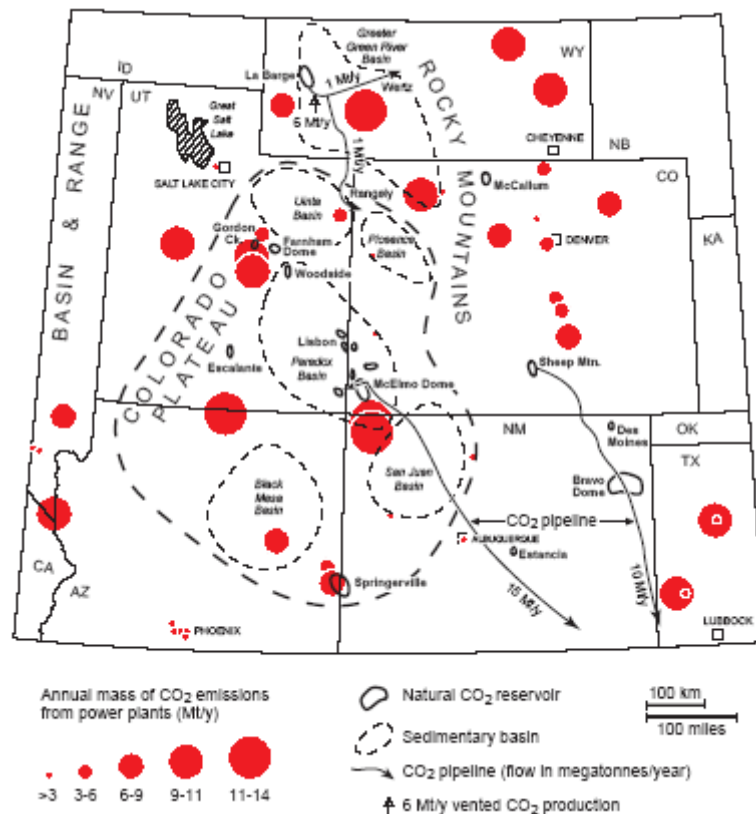
campos de CO<sub>2</sub> estudiados se localizaban en Francia, Alemania, Grecia, Hungría e Italia, y la mayoría han sido o están siendo explotados por empresas que, a su vez, han facilitado datos sobre la producción, los procesos de explotación, y la geología, así como el acceso a testigos de sondeos y a sitios de campo para la toma de muestras de gas del suelo y de las aguas subterráneas. Estos campos han proporcionado y proporcionarán información sobre los efectos del CO<sub>2</sub> natural sobre las rocas almacén y de sellado, así como sobre los mecanismos de migración hacia la superficie y sus efectos sobre las aguas subterráneas y suelos.

En el programa australiano (GEODISC), liderado por “*The Australian Petroleum Cooperative Research Centre (APCRC)*”, se ha evaluado la viabilidad tecnológica, medio ambiental y comercial del almacenamiento geológico del CO<sub>2</sub>. Uno de los 10 proyectos integrados en este programa fue el estudio de algunos campos de CO<sub>2</sub> natural para entender mejor la generación de este gas, su migración y acumulación.

En este contexto internacional de estudio de análogos naturales de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub> es en el que se puede encuadrar el Proyecto Singular Estratégico: “Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> (PSE: 120000-2008-6)” que, financiado por el MICINN y los fondos FEDER, fue concedido en 2008 al CIEMAT, como organismo coordinador del mismo, y en cuyo subproyecto 3 (Almacenamiento Geológico, Línea de Análogos Naturales) se ha realizado el estudio global del análogo natural de escape de CO<sub>2</sub>, en forma de DIC, del Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada).

Por otra parte, y dado que pueden establecerse “algunas semejanzas” entre el campo productivo de CO<sub>2</sub> de St. Johns-Springerville Dome y el Sistema Termal de Alicún de la Torres, se ha considerado oportuno describir someramente algunas de las características de dicho campo norteamericano.

El campo de **St. Johns-Springerville Dome** representa un ejemplo de un almacén de CO<sub>2</sub> relativamente somero, ya que se encuentra a una profundidad inferior a 800 m y proporciona datos de interés sobre los efectos del escape del CO<sub>2</sub> a la atmósfera, así como sobre las interacciones, a baja temperatura, entre fluidos con CO<sub>2</sub> y las rocas sedimentarias típicas del Colorado Plateau. Se extiende a lo largo de la frontera entre Arizona y Nuevo México a lo largo del límite SE del Colorado Plateau. Las acumulaciones de CO<sub>2</sub> están muy relacionadas con un vulcanismo basáltico reciente (Crumpler et al., 1994; Sirtine, 1956), cuya edad, determinada por el método K-Ar, indica que éste empezó hace 3 Ma y se extendió hasta hace 0.3 Ma (Condit et al., 1994)



**Fig. 1. 9.** Esquema de la localización geográfica de las acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub>, red de canalización y centros de emisión de CO<sub>2</sub> en la región del Colorado Plateau-Sur de las Montañas Rocosas

Las acumulaciones de gas se encuentran en rocas pérmicas depositadas discordantemente sobre un granito precámbrico. La falla “Coyote Wash”, con dirección NW, ha desviado las rocas del Pérmico, determinando así el límite de las zonas productivas del campo. Las acumulaciones de CO<sub>2</sub>, generalmente localizadas a menos de 800 m de profundidad, son discontinuas por la presencia de fracturas, la distinta permeabilidad de las capas, y la existencia de estratos impermeables de anhidrita y argilitas, las cuales actúan como los sellos de dichas acumulaciones gaseosas. (Rauzi, 1999)

El origen del CO<sub>2</sub> del campo de Springerville-St. Johns todavía no se conoce. Sin embargo, aunque no existen datos isotópicos, la asociación entre el campo de CO<sub>2</sub> y rocas volcánicas jóvenes, así como la presencia de altas cantidades de He, parece indicar que el CO<sub>2</sub> procede de la corteza o el manto y que ha escapado a través de fracturas profundas. La disolución de este CO<sub>2</sub> en las aguas locales afectó notablemente a sus características químicas y, por lo tanto, a las rocas que almacenan el CO<sub>2</sub>, de manera que las aguas ácidas formadas disolvieron las calizas y dolomías pérmicas, produciendo fracturas abiertas. Durante el ascenso por las fracturas, esta agua perdería el CO<sub>2</sub> para dar lugar a los importantes depósitos de travertino existentes en la zona. Además, las relaciones geológicas sugieren que esta formación de travertinos comenzó a formarse durante el Pleistoceno tardío, después de que cesara la



actividad volcánica (Condit et al., 1994; Sirrine, 1956). Por ello, estos depósitos son la huella de una larga historia de la migración del CO<sub>2</sub> y de su escape hacia la atmósfera. Actualmente, el CO<sub>2</sub> gas se encuentra almacenado en las rocas siliciclásticas y carbonatadas de la región, disuelto en las aguas subterráneas en forma de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y, en menor cantidad, secuestrado por precipitación de minerales carbonatados como la dawsonita.

Además de este análogo natural de almacenamiento y escape de CO<sub>2</sub>, son destacables también los siguientes:

#### I) Análogos Naturales de Almacenamiento:

- **El Anticlinal de Pisgah**, situado en el Mississippi Central (USA), contiene más de 215 Mt de CO<sub>2</sub> almacenadas, las cuales parecen estar relacionadas con la intrusión ígnea que forma el Jackson Dome, por lo que el origen del gas es fundamentalmente mantélico (Stevens et al., 2004). La formación almacén de este análogo está constituida por areniscas y dolomías jurásicas, mientras que el sello lo constituyen fundamentalmente rocas evaporíticas. Destaca que no hay evidencias de escape de CO<sub>2</sub>.
- **McElmo Dome**, localizado en el Colorado Plateau, contiene unas 1,600Mt de CO<sub>2</sub>, cuyo origen del CO<sub>2</sub> es fundamentalmente mantélico, con aportes de descomposición de rocas carbonatadas (Stevens et al., 2004). Las rocas almacén son calizas y dolomías del Carbonífero y la trampa que evita el escape de CO<sub>2</sub> es una combinación de mecanismos estructurales y estratigráficos.
- **Bravo Dome**, ubicado al noreste de Nuevo Méjico, almacena CO<sub>2</sub> de origen mantélico a una profundidad comprendida entre 580 y 900 m. La formación almacén está constituida por unas areniscas pérmicas y el mecanismo de atrapamiento es fundamentalmente estratigráfico y estructural. (Stevens et al., 2004)
- Otros análogos importantes de almacenamiento de CO<sub>2</sub> son los de **Sheep Mountain**, en Colorado (USA) (Gilfillan et al., 2008), **Farnham Dome**, en Utah (USA) (Morgan et al., 2005), y el yacimiento **Dodan**, en Turquía (información limitada)

#### II) Análogos Naturales de Escape:

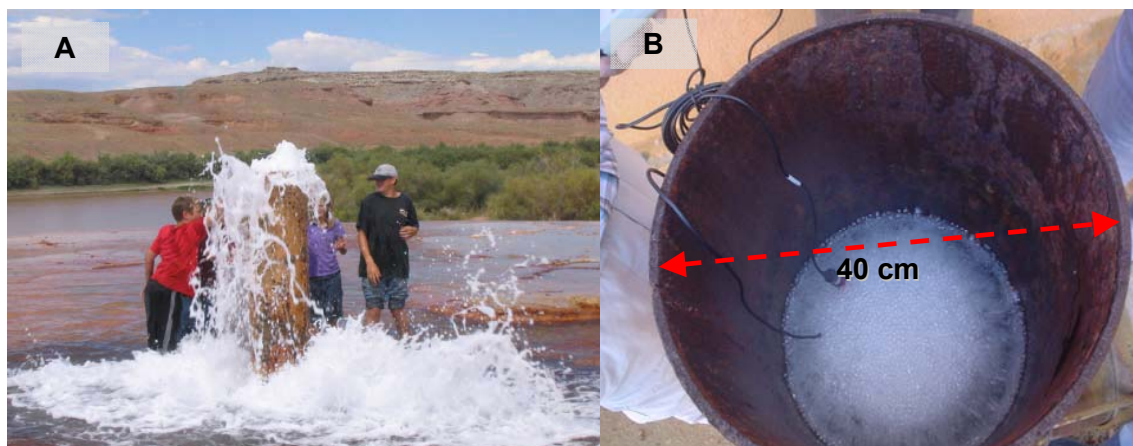
- **El Campo Geotermal de Lateral**, localizado en la parte central de Italia, es una fuente geotérmica activa que ha sido estudiada y explotada desde mediados de 1970. Además de su temperatura y flujo alto de agua, se han encontrado grandes volúmenes de gases los cuales están compuestos por una mezcla formada por 80 % de CO<sub>2</sub> y 20 % de H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>. En este caso, el CO<sub>2</sub> es de origen cortical, procede de la decarbonatación de mármoles y calizas (Stevens et al., 2001) y se estima que se ha formado en algo más de 0.1Ma. (Annunziatelli et al., 2008; Beaubien et al., 2008; Pearce et al., 2004). Los escapes de

CO<sub>2</sub> se producen generalmente a través de fallas, por lo que en la zona destaca la abundancia de manantiales termales y chimeneas de CO<sub>2</sub>.

- El análogo natural de **Montmiral** está localizado en la subcuenca Terciaria de la zona norte de la Cuenca SE de Francia, entre el basamento del Macizo central y los Alpes. En él se ha acumulado CO<sub>2</sub>, de origen mantélico o cortical profundo, eventualmente asociado, con pequeñas cantidades de CH<sub>4</sub>, (Gaus et al., 2005a; Orlic et al., 2005). El gas acumulado contiene cantidades de CO<sub>2</sub> comprendidas entre 97 y 99 %, encontrándose almacenado en calizas muy fracturadas de la base del Hettangiense-Rethiense y en areniscas triásicas, a profundidades comprendidas entre 2402 y 2480 m. La formación sello está constituida por argilitas y margas del Domerense-Calloviense (Pearce et al., 2004). El escape del CO<sub>2</sub> se produce fundamentalmente en forma de DIC y a través de los numerosos manantiales con aguas carbónicas que, relacionados con los abundantes sistemas de fallas locales, existen en la zona (Gaus et al., 2005a; Lafortune et al., 2009; Orlic et al., 2005; Pauwels et al., 2007)
- **La Cuenca de Florina**, que se extiende desde el norte de Grecia hacia la república de Macedonia, está considerada como uno de los mejores ejemplos de AANN de escape de CO<sub>2</sub> a bajas presiones y temperaturas (Gaus et al., 2005a, Orlic et al., 2005). El CO<sub>2</sub> está almacenado en calizas y areniscas, y las formaciones sello son los materiales sedimentarios de relleno de las cuencas suprayacentes, los cuales superan, en algunos casos, los 1000 m de espesor. El CO<sub>2</sub> escapa fundamentalmente en forma de DIC a través de manantiales, aunque también se han localizado escapes antropogénicos, ya que varios pozos atraviesan las formaciones sello y almacén. Esta cuenca es tectónicamente activa y se está estudiando la relación entre la actividad sísmica y el escape de CO<sub>2</sub> (Beaubien et al., 2005). Además se ha realizado un completo estudio hidrogeoquímico e hidrogeológico con el fin de comprobar si el escape de gas está originando cambios en la calidad de las aguas más superficiales (Astorri et al., 2002; Gaus et al., 2005a)
- **Del Rangely Oilfield**, localizado en Colorado (USA), en el que se inyecta CO<sub>2</sub> para la recuperación del petróleo residual del yacimiento, se escapan anualmente entre 170 y 3800t del CO<sub>2</sub> inyectado. Los escapes están relacionados con los múltiples temblores de tierra que se producen en la zona como consecuencia de las altas presiones de los fluidos inyectados. Las medidas de CO<sub>2</sub> en suelos indican que existe escape del mismo procedente del campo de petróleo (Klusman, 2002; Moran 2007).
- **Cristal Geyser**, localizado al norte de la Cuenca de Paradox en Utah (USA), almacena CO<sub>2</sub> de origen profundo, en areniscas, a una profundidad aproximada de 700 m. El CO<sub>2</sub> escapa tanto de manera natural como fundamentalmente a través de una perforación que

atravesó el almacén por la que se producen pulsos violentos de escapes de  $\text{CO}_2$  cada 4-12 h desde 1935 (Fig. 1. 10A) (Holloway et al., 2005)

- Otros escapes naturales y destacables de  $\text{CO}_2$  son los que se están produciendo en **Mammoth Mountain**, California, USA, (Holloway et al., 2005) y en el campo volcánico de **Yellowstone**, en Wyoming (USA) (Holloway et al., 2005).



**Fig. 1. 10.** A) Erupción de  $\text{CO}_2$  en Crystal Geyser (Utah, USA). B) Detalle del interior del sondeo de El Reventón en la Cuenca de Guadalestín (Murcia)

- En España destaca el análogo natural de almacenamiento y escape de  $\text{CO}_2$  de la **Cuenca de Guadalestín** (Cerón, 1997), donde la sobreexplotación de los acuíferos superficiales ha puesto en evidencia la existencia de una importante acumulación de  $\text{CO}_2$  almacenado en profundidad y cuyo principal escape está relacionado con la perforación de sondeos de abastecimiento de aguas y de exploración geotérmica, por los que escapa el  $\text{CO}_2$  (Fig. 1. 10 B)
- Además, en el contexto del Proyecto Singular Estratégico: PSE 120000-2008-6 "*Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de  $\text{CO}_2$* ", en el que se enmarca este trabajo, aparte del Sistema Termal de Alicún de las Torres, se han estudiado los sistemas análogos existentes en la región en las regiones de Les Gavarres-La Selva (Girona) (Bruno et al., 2009a y b; Vilanova et al., 2008a y b); de Jaraba-Alhama de Aragón (Zaragoza) (Acero et al., 2009; Auqué et al., 2008, 2009 y 2010); en la región de la Cuenca del Duero (Moro et., 2010) y del Valle de Alto Guadalestín (Almería-Murcia) (Pérez del Villar et al., 2008 y 2009) Todos estos sistemas tienen aguas con altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  inorgánico, libre y disuelto; presentan simultáneamente fuentes de aguas frías y calientes; frecuentemente tienen asociadas formaciones de travertinos actuales y/o fósiles; y están sellados por formaciones impermeables que hacen de trampas para el agua,  $\text{CO}_2$  y otros gases (Pérez del Villar et al., 2008 y 2009)

Además, Auqué et al., 2009; Frondini, 2008; Leybourne et al., 2009; López-Chicano et al., 2001; Plumier et al., 1990; Sacks et al., 1995 y Uliana y Sharp, 2001 han desarrollado metodologías fundamentalmente destinadas a la caracterización de los procesos hidrogeoquímicos que gobiernan los diferentes sistemas naturales que se pueden considerar como AANN de escape de CO<sub>2</sub>.

### 1. 3. 2. Alicún de las Torres

Los baños termales de Alicún de las Torres y sus alrededores han sido considerados de interés desde épocas remotas, como lo demuestra la infinidad de restos neolíticos que se encuentran en la zona y que han sido estudiados desde principios del pasado siglo. Siret (1913) y más tarde Leisner y Leisner (1943) estudiaron los monumentos megalíticos del área, y Casas (1949 y 1950) describieron las evidencias de emplazamientos calcolíticos y paleolíticos.

Dejando aparte los antecedentes arqueológicos y centrándonos en los minero-medicinales, los primeros datos de que se disponen de la zona son de finales del siglo XIX. Concretamente, el 20 de Julio de 1869 y por orden del Poder Ejecutivo, el balneario de Alicún de las Torres se declaró de utilidad pública, lo cual quedó reflejado el 10 de Abril de 1870 en la Gaceta de Madrid. Desde esta fecha y hasta comienzos del siglo XX se publicaron numerosas memorias sobre este balneario, en las que se describían las propiedades minero-medicinales de sus aguas (Lozano, 1873; Calleja, 1877a, b; de Acha, 1879; Delgado y Romero, 1880; Chicano, 1882; Minagorre, 1889; Asprer y García 1896; Casaus Olmos, 1897 y Peinado Díez de Oñate, 1900).

Desde el punto de vista geológico, son numerosos los trabajos realizados en la región de la Cuenca de Guadix-Baza, entre los que se puede citar el de Comas (1978). Anteriormente, Vera (1970) publicó un estudio estratigráfico muy detallado de la Cuenca Guadix-Baza, actualizado posteriormente por Peña (1985) y García-Aguilar (2000). Son destacables también los trabajos sobre la sedimentología y estratigrafía de la citada Cuenca realizados por Viseras y Fernández (1992, 1994, 1995), así como los de Viseras et al., 1998; 2004) y Fernández et al. (1993), en los que se analizan los efectos producidos por los cambios del nivel de base en la Cuenca. Fernández et al. (1996 a y b) dividieron el relleno sedimentario de la Cuenca en 6 unidades genéticas.

Recientemente, Ortiz et al. (2006) realizaron un detallado estudio paleoclimático desde hace 2.10<sup>6</sup> años hasta la parte alta del Pleistoceno medio (279.000 años), utilizando los datos isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de las conchas de los ostrácodos (*Cyprideis Torosa*) recogidos en una serie de 356 m de espesor en la Cuenca de Guadix-Baza, serie sedimentaria datada por paleomagnetismo y por el método racemización de aminoácidos. Estos autores identificaron cuatro periodos largos fríos y húmedos y cuatro templados y secos durante el Pleistoceno, bien

correlacionados con el registro paleoclimático de la Cuenca y con otros registros del ámbito mediterráneo, como el obtenido a partir de secuencias de polen en Israel (Horowitz, 1989)

Además de estos estudios regionales, conviene destacar los realizados en las proximidades del balneario, los cuales están enfocados fundamentalmente en el análisis geomorfológico del relleno sedimentario de la Cuenca. Así, Azañón et al. (2005) estudiaron los deslizamientos rotacionales frecuentes en la zona de Cenascuras-Gorafe y usaron la edad de los travertinos depositados en los alrededores del balneario como límite de edad mínimo de la formación de dichos deslizamientos. Díaz-Hernández y Juliá (2006) publicaron un estudio acerca de la posición y evolución geomorfológica de las tierras malas (*badlands*) de la Cuenca de Guadix-Baza. Para establecer dicha evolución, estos autores dataron las tres plataformas de travertinos existentes en los alrededores de los citados baños, así como un horizonte petrocálcico situado a techo de las tres unidades geomorfológicas establecidas por estos mismos autores. Pérez-Peña et al. (2009) calcularon las tasas de erosión en la cuenca de Guadix-Baza, basándose en una estimación volumétrica de la pérdida de sedimentos por la acción erosiva del río Fardes desde el Pleistoceno, y reconstruyendo el glacis determinado por la capa de calcreta con la que termina y se sella el relleno de la cuenca. Los travertinos citados fueron también usados por estos últimos autores para datar la superficie superior de dicho glacis.

Respecto a la formación de travertinos asociada al Sistema Termal de Alicún de las Torres, son varios los estudios realizados hasta la fecha. Díaz-Hernández et al. (2000) dataron, mediante las series naturales de desintegración radiactiva del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , ocho muestras procedentes de las tres plataformas diferenciadas en la citada formación de travertinos, así como dos de los canales antiguos de desagüe del manantial. Para los primeros, los autores dan unas edades comprendidas entre 144.000 y 32.300 años, y para los segundos aportaron unas edades comprendidas entre 3.660 y 2.660. Más tarde, Díaz-Hernández et al. (2002) realizaron un seguimiento de las tasas de precipitación de los travertinos en los canales actuales de desagüe, contrastando y discutiendo los diversos métodos de datación ( $^{14}\text{C}$ , series de desequilibrio del  $^{238}\text{U}$ , *AMS-radiocarbon*) utilizados. Por último, Díaz-Hernández y Juliá (2006) dataron, mediante las series naturales de desintegración radiactiva del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , un total de 14 muestras de las mencionadas plataformas, aportando edades comprendidas entre 205,746 y 32,306 años. Martín-Martín et al. (2002) analizaron las principales características de dichos canales, y relacionaron los resultados obtenidos mediante los diferentes medios de datación con la existencia de un importante desarrollo de la cultura neolítica en la zona.

En relación a la hidrogeología, son numerosos los estudios que, fundamentalmente, el IGME y la CHG llevan realizando desde la década de los 60 hasta la actualidad (CHG, 1994; CHG-IGME, 2001a y 2001b; CHG – ITGE, 1993; DGOH-IGME, 1993a y 1993b; FAO-IGME, 1975;

IGME,1983, 1984 y 1988; I.C.A., 2001; ITGE,1996a y 1996b; Junta de Andalucía-ITGE,2000; MOPU-IGME,1988)

Más recientemente, en relación al estudio del Sistema Termal como análogo natural de escape, se han realizado varias campañas de tomografía eléctrica, y estudios centrados en la estimación mediante técnicas geoestadísticas de la cantidad de travertinos precipitados en el Sistema Termal (Prado et al., 2010a), así como un trabajo acerca de la hidrogeología, hidroquímica e hidrogeoquímica del Sistema Termal (Prado et al., 2010b), y otro sobre la mineralogía y geoquímica de la formación de los travertinos asociada al Sistema Termal (Prado et al., 2010c). En ellos se realiza un minucioso estudio de las aguas y gases del Sistema Termal, así como de los travertinos asociados a dicho Sistema.

#### 1. 4. OBJETIVOS

Como se dijo en el apartado 1. 2., dedicado al estudio por analogía y los análogos naturales, los yacimientos o acumulaciones naturales de CO<sub>2</sub> no siempre reúnen todas las características necesarias para ser análogos integrales de un almacenamiento de CO<sub>2</sub>, pero algunos de los procesos que en ellos se observan, como son los de escape, pueden ser análogos a los que se pueden esperar en un almacenamiento artificial de CO<sub>2</sub>. Esta es precisamente la circunstancia que concurre en el Sistema Termal de Alicún de las Torres, en el que se observa un importante proceso de escape de carbono en forma de DIC, el cual ha dado y está dando lugar a depósitos fósiles y actuales de travertinos, en los que se encuentra secuestrado, en forma mineral, parte del C involucrado en el Sistema. Por ello, la investigación de este análogo se ha orientado, fundamentalmente, al estudio de los procesos del escape de CO<sub>2</sub> y al secuestro del C. Estos procesos, de acuerdo con Chapman et al. (1984), se caracterizan por: i) ser claros, identificables y cuantificables; ii) tener una analogía química excelente, ya que se trata de CO<sub>2</sub> natural y, por lo tanto, con el mismo comportamiento químico que el CO<sub>2</sub> de origen antropogénico; iii) las semejanzas existentes entre las variables fisicoquímicas involucradas en dichos procesos y las que gobernarán los mismos a partir de un AGP de CO<sub>2</sub>; iv) presentar unas condiciones de contorno fácilmente identificables; y v) que la escala de tiempos de los procesos puede medirse, ya que se trata de una variable importante en el estudio de cualquier proceso o análogo natural.

En consecuencia los objetivos de este estudio han sido fundamentalmente los siguientes:

- 1º) Determinar las principales características** del Sistema Termal de Alicún de las Torres, incluyendo el origen del CO<sub>2</sub>.

- 2º) Identificar los principales procesos** de interacción agua/gas/roca que controlan la evolución del Sistema, y establecer las principales analogías y relaciones entre éstos y los procesos esperables en un AGP de CO<sub>2</sub>.
- 3º) Deducir las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales** bajo las que precipitaron los travertinos y su repercusión en las condiciones fisicoquímicas durante el funcionamiento del Sistema Termal de Alicún de Las Torres.
- 4º) Analizar el comportamiento del Sistema como potencial sumidero de C y CO<sub>2</sub>.**
- 5º) Desarrollar una metodología general de trabajo** aplicable al estudio de escapes de CO<sub>2</sub> a partir de un AGP de CO<sub>2</sub>.
- 6º) Aplicación del estudio del AN de escape de CO<sub>2</sub> de Alicún de las Torres a la evaluación del comportamiento y de la seguridad, a largo plazo, de un AGP de CO<sub>2</sub>.**

Para conseguir dichos objetivos, el trabajo realizado ha sido el siguiente: i) contextualizar geológicamente el Sistema Termal de Alicún de las Torres, aguas y travertinos asociados; ii) realizar la geología de superficie de la formación de travertinos, tomando las muestras necesarias para su estudio detallado; iii) realizar el estudio hidroquímico e hidrogeoquímico de las aguas del manantial termal y de sus aledaños, incluyendo la determinación de los isótopos estables y radiactivos; iv) determinar los gases libres y disueltos en las aguas del manantial termal, incluyendo también la determinación de sus firmas isotópicas, así como el análisis de la serie natural de desintegración radiactiva del <sup>238</sup>U, particularmente <sup>226</sup>Ra y <sup>222</sup>Rn. v) investigar la disposición de esta formación en relación con los materiales del Subbético subyacente, mediante una campaña de prospección geofísica, concretamente de tomografía eléctrica; vi) calcular la superficie, potencia y volumen de dicha formación con el fin de intentar calcular la tasa de precipitación, así como de averiguar el papel de los travertinos como sumidero de C y CO<sub>2</sub>; vii) realizar el estudio mineralógico, petrográfico, geoquímico, incluyendo isótopos estables y radiactivos de dichos travertinos; viii) datar estos travertinos por el método <sup>238</sup>U-<sup>230</sup>Th, mediante espectrometría alfa; ix) realizar la reconstrucción paleoambiental a partir del estudio de los valores de δ<sup>18</sup>O y δ<sup>13</sup>C de los travertinos.

## 1. 5. REFERENCIAS

- Acero, P.; Auqué, L.F.; Gimeno, M.J.; Gómez, J.B. (2009) The Alhama-Jaraba system as a natural analogue for CO<sub>2</sub>-geological sequestration. Póster presentado en el 19 Congreso Internacional de Geoquímica- Goldschmidt Conference, Davos (Suiza). Publicado en *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, p. A7. Julio de 2009.
- André, L.; Audigane, P.; Azaroual, M.; Menjoz, A. (2007) Numerical modeling of fluid– rock chemical interactions at the supercritical CO<sub>2</sub>–liquid interface during CO<sub>2</sub> injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France) *Energy Convers. Manage.*, 48, 6, 1782–1797.
- Annunziatellis, A.; Beaubien, S. E.; Bigi, S.; Ciotoli, G.; Coltella, M.; Lombardi, S. (2008) Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Lateral caldera (central Italy): Implications for CO<sub>2</sub> geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 353–372.
- Asprey Garcia, S. (1896) Establecimiento de aguas minerales de Alicún, provincia de Granada.
- Astorri F., S.E.; Beaubien, Ciotoli, G.; Lombardi, S.; (2002) An Assessment of gas emanation using GIS and geostatistics. *Health Physics*, 82, 3, 358–366.
- Audigane, P.; Gaus, I.; Czernichowski-Lauriol, I.; Pruess, K.; Xu, T. (2007) Twodimensional reactive transport modeling of CO<sub>2</sub> injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. *Am. J. Sci.* 307, 974–1008.
- Auqué, L. F.; Gimeno, M. J.; Gómez, J. B.; Acero, P., (2008) Aspectos geoquímicos del almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>: síntesis bibliográfica y aproximación desde el estudio de análogos naturales Informe de La Universidad de Zaragoza, Grupo de Modelización Geoquímica. 138 pp.
- Auqué, L. F.; Gimeno, M.J.; Acero, P.; Gómez, J.B.; Asta, M.P. (2008) Modelo conceptual para el sistema geotermal de Alhama-Jaraba (Cordillera Ibérica, España). *Macla*, 9: 37–38.
- Auqué, L. F.; Acero, P.; Gimeno, M. J.; Gómez, J. B.; Asta, M. P. (2009) Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO<sub>2</sub> geologic storage. *Chemical Geology*, 268, 3–4, 324–336.
- Auqué, L. F.; Gimeno, M.J.; Acero, P.; Asta, M.P.; Gómez, J.B. (2010) Aportaciones del estudio del análogo natural de Alhama-Jaraba (Zaragoza, España) al conocimiento y metodología de estudio de un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. Informe Final. Universidad de Zaragoza. 44pp
- Azañón, J.M.; Azor, A.; Pérez-Peña, J.V.; Carrillo, J.M. (2005) Late Quaternary large-scale rotational slides induced by river incision: the Arroyo de Gor area (Guadix basin, SE Spain) *Geomorphology*, 69, 152–168.
- Bateman, K.; Turner, G.; Pearce, J.M.; Noy, D.J.; Birchall, D.J.; Rochelle, C.A. (2005) Largescale column experiment: study of CO<sub>2</sub>, porewater, rock reactions and model test case. *Oil Gas Sci. Technol.*, 60, 161–175.
- Bawden, D. (1986) Information systems and the stimulation of creativity. *J. Inform. Sci.*, 12, 203–216
- Beaubien, S.E.; Ciotoli, G.; Coombs, P.; Dictor, M-C.; Krüger, M.; Lombardi, S.; Pearce, J.M. and West, J.M. (2008): The impact of a naturally-occurring CO<sub>2</sub> gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Lateral, Italy), *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2,3, 373–387.
- Beaubien, S. E .; Lombardi, S .; Ciotoli, G .; Annunziatellis, A .; Hatzianannis, G .; Metaxas, A .; Pearce, J. M .; Rubin, E. S .; Keith, D. W .; Gilboy, C. F .; Wilson, M .; Morris, T .; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005) Potential hazards of CO<sub>2</sub> leakage in storage systems--Learning from natural systems. *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. Oxford: Elsevier Science Ltd, 551–560.
- Bergfeld D.; Goff, F.; Janik, C. J. (2001) Elevated carbon dioxide flux at the Dixie Valley geothermal field, Nevada; relations between surface phenomena and the geothermal reservoir. *Chemical Geology*, 177, 1–2, 43–66



- Bertier, P.; Swennen, R.; Laenen, B.; Lagrou, D.; Dreesen, R. (2006) Experimental identification of CO<sub>2</sub>–water–rock interactions caused by sequestration of CO<sub>2</sub> in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium) *J. Geochem. Explor.* 89, 10–14.
- Bruno, J.; Vilanova, E.; Grandía, F.; Grivé, M.; Pérez Del Villar, L. (2009a) Study of the impacts related to CO<sub>2</sub> leakage in natural systems. Application to La Selva natural analogue (NE Spain). International Conference on Deep Saline Aquifers for Geological Storage of CO<sub>2</sub> and Energy. Rueil-Malmaison (Francia). Mayo de 2009.
- Bruno, J.; Vilanova, E.; Grandía, F.; Grivé, M.; Pérez Del Villar, L. (2009b) Study of the impacts related to CO<sub>2</sub> leakage in natural systems in la Selva Natural Analogue Comunicación Oral. En: Les Rencontres Scientifiques de l'IFP. Procc. of the International Conference on Deep Saline Aquifers for geological Storage of CO<sub>2</sub> and Energy (Abstract 35)IFP Rueil-Malmaison (París). 27-29 Mayo de 2009
- Calleja, N. (1877 a) Memoria de las Aguas minero-medicinales de Alicún de las Torres : Octubre 6 de 1877.
- Calleja, N. (1877 b) Memoria de las termas de Alicún : 2ª temporada de Septiembre a Noviembre 1877.
- Casas Morales, A. (1949) La estación prehistórica de los Baños de Alicún (Granada) Actas y memorias de la Sociedad Española de Antropología, *Etnografía y Prehistoria*, 24, 85-93.
- Casas Morales, A. (1950) El Paleolítico de los baños de Alicún. I Congreso Nacional de arqueología, Almería, 45-48.
- Casaus Olmos, J., (1897) Memoria del establecimiento de aguas minerales de Alicún, provincia de Granada, en su temporada oficial del año 1897.
- Cerón, J.C. (1997): Hidrogeoquímica del acuífero del Alto Guadalentín. Tesis doctoral . 276pp.
- Cipolli, F.; Gambardella, B.; Marini, L.; Ottonello, G.; Zuccolini, M.V. (2004) Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO<sub>2</sub> sequestration in serpentinite aquifers. *Appl. Geochem.* 19, 5, 787–802.
- Comas, M. C. (1978) Sobre la geología de los Montes orientales: sedimentación y evolución paleogeográfica desde el Jurásico hasta el Mioceno inferior (Zona Subbética, Andalucía) Tesis Doctoral, Univ. País Vasco, 323 pp.
- Côme, B., Chapman, N. A., 1986. Natural analogue working group, 1st meeting, Brussels, November 1985. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 10315, CEC Luxembourg.
- Condit, C. D.; Crumpler, L. S. ; Rosar, E. C. (1994) Thematic geological maps of the Springerville volcanic field, east-central Arizona. U. S. Geological Survey. Miscellaneous Investigation Series. Map I-2431, scale 1:100,000.
- Cook A.C.; Hainsworth, L.J.; Sorey, M.L.; Evans, W.C.; Southon, J.R. 2001. Radiocarbon studies of plant leaves and tree rings from Mammoth Mountain, CA: a long-term record of magmatic CO<sub>2</sub> release. *Chemical Geology*, 177, 1-2, 117-131
- Cook, P. J.; Rigg, A.; Bradshaw, J. (2000) Putting it back where it came from: Is geological disposal of carbon dioxide an option for Australia. *APPEA Jour.*, 40, 1, 654-666.
- Crossey, L. J.; Frost, B. R.; Surdam, R. C. (1984) Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: McDonald, D. A. and Surdam, R.C. Eds. Clastic Diagenesis. AAPG, Memoir 37, 225-238.
- Crumpler, L. S. ; Aubele, J. C. ; Condit, C. D. (1994) Volcanoes and neotectonic characteristics of the Springerville volcanic field Arizona. In: Arizona Geological Society Guidebook, 45<sup>th</sup> fiel conference, Mogollon Slope, west-central New Mexico and east-central Arizona, 147-164.
- Czernichowski-Lauriol, I. ; Pauwels, H. ; Vigouroux, P.; Le Nindre, Y. M. (2003) The french carbogaseous province: An illustration of natural processes of CO<sub>2</sub> generation, migration, accumulation and leakage. *Greenhouse Gas Control Technologies*, Vols I and II, Proceedings, 411-416.
- Chapman, N. A.; McKinley, I. G.; Smellie, J. A. T. (1984) The potential of natural analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste. SKB Technical Report, TR 84-16, SKB,

- Stockholm, Sweden; Nagra Technical Report, NTB 84-41, Nagra, Wettingen, Switzerland; EIR Technical report, Nr 545.
- CHG (1994) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas: 01, 08, 13, 22,23, 24, 25, 26, 27, 38, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 60, 61, 62 y 63 en la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 (El Mencil)
- CHG-IGME (2001 a) Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- CHG-IGME (2001 b) Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.13 El Mencil.
- CHG-ITGE (1993) Propuesta de normas de explotación de las unidades hidrogeológicas afectadas por el decreto 73511971. Cuencas del Guadalquivir y Barbate. Convenio de asistencia técnica entre la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y el Instituto Tecnológico Geominero de España. 1992-1995.
- Chicano, F. (1882) Establecimiento balneario de Alicún de Ortega : 2ª temporada oficial de 1882.
- Damen, K.; Faaij, A.; Turkenburg, W. (2003) Health, safety and environmental risks of underground CO<sub>2</sub> sequestration. Overview of mechanisms and current knowledge. Report NWS-E-2003-30. ISBN 90-393-3578-8. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation. Department of Science, Technology and Society. Utrecht University. The Netherlands. 28 pp.
- de Acha, F. (1879) Memoria sobre los baños y aguas minerales de Alicún, provincia de Granada.
- Delgado y Romero, L. (1880) Memoria del establecimiento balneario de Alicún, Granada.
- DGOH-IGME (1993 a) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- DGOH-IGME (1993 b) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 El Mencil.
- Díaz-Hernández, J. L.; Martín, M.; Juliá, R. (2000) Depósitos travertínicos de Alicún (Depresión de Guadix, Granada, SE de España) *Geogaceta*, 28, 97–100.
- Díaz-Hernández, J. L.; Martín, M.; Juliá, R. (2002) Carbonate deposition rates in neolithic channels linked to Alicún thermal waters (Granada, Spain) In: Carrasco, F., Durán, J.J., Andreo, B. (Eds.), *Karst and Environment*, pp. 477–483. Nerja.
- Díaz-Hernández, J.L.; Juliá, R. (2006) Geochronological position of badlands and geomorphological patterns in the Guadix–Baza basin (SE Spain) *Quaternary Research*, 65, 467–477.
- Emberley, S.; Hutcheon, I.; Shevalier, M.; Durocher, K.; Mayer, B.; Gunter, W.D.; Perkins, E.H. (2005) Monitoring of fluid–rock interaction and CO<sub>2</sub> storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO<sub>2</sub>-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.*, 20, 1131–1157.
- Evans W.C., Sorey, M.L.; Cook, A.C.; Kennedy, B.M.; Shuster, D.L.; Colvard, E.M.; White L.D.; Huebner, M.A. (2002) Tracing and quantifying magmatic carbon discharge in cold groundwaters: lessons learned from Mammoth Mountain, USA. *J. of Volcanology and Geothermal Research*, 114, 3-4, 291-312
- FAO-IGME (1975) Estudio hidrogeológico de la Cuenca del Guadalquivir. España. Hidrogeología. Programa de las Naciones Unidas para el desarrollo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación. Roma.
- Fernández, J.; Bluck, B.J.; Viseras, C. (1993) The effects of fluctuating base level on the structure of alluvial fan and associated fan delta deposits: an example from the Tertiary of the Betic Cordillera, Spain. *Sedimentology*, 40, 879–893.

- Fernández, J.; Soria, J.M.; Viseras, C. (1996a) Stratigraphic architecture of the Neogene basins in the central sector of the Betic Cordillera (Spain): tectonic control and base level changes. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics. Cambridge University Press, Cambridge, 353–365.
- Fernández, J.; Viseras, C.; Soria, J.M. (1996b) Pliocene–Pleistocene infilling of the Granada and Guadix basins (Betic Cordillera, Spain): The influence of allocyclic and autocyclic processes on the resultant stratigraphic organization. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics. Cambridge University Press, Cambridge, 366–376.
- Fronchini, F., 2008. Geochemistry of regional aquifers hosted by carbonate-evaporite formations in Umbria and southern Tuscany (central Italy). *Appl. Geochem.*, 23, 2091–2104
- García Aguilar, J.M.; Martín, J.M. (2000) Late Neogene to recent continental history and evolution of the Guadix–Baza basin (SE Spain) *Revista de la Sociedad Geológica de España* 13 (1), 65–77.
- Garfield, E. (1989) Creativity and science. Part 2. The process of scientific discovery. *Curr. Cont.*, 45, 3-9.
- Gaus, I. ; Le Guern, C. ; Pearce, J. ; Pauwels, H. ; Shepherd, T. ; Hatzignnis, G. ; Metaxas, A. ; Rubin, E. S. ; Keith, D. W. ; Gilboy, C. F. ; Wilson, M. ; Morris, T. ; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005a) Comparison of long-term geochemical interactions at two natural CO<sub>2</sub>-analogues: Montmiral (Southeast Basin, France) and Messokampos (Florina Basin, Greece) case studies. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 7, 561-569.
- Gaus, I.; Azaroual, M.; Czernichowski-Lauriol, I. (2005b) Reactive transport modelling of the impact of CO<sub>2</sub> injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea) *Chem. Geol.*, 217, 3–4, 319–337.
- Gherardi, F.; Xu, T.F.; Pruess, K. (2007) Numerical modeling of self-limiting and selfenhancing caprock alteration induced by CO<sub>2</sub> storage in a depleted gas reservoir. *Chem. Geol.*, 244, 103–129.
- Gillfillan, S. M. V. ; Ballentine, C. J. ; Holland, G. ; Blagburn, D. ; Lollar, B. S. ; Stevens, S. ; Schoell, M. ; Cassidy, M. (2008) The noble gas geochemistry of natural CO<sub>2</sub> gas reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1174-1198.
- Gunter, W.D.; Perkins, E.H.; Hutcheon, I. (2000) Aquifer disposal of acid gases: modelling of water–rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochem.*, 15, 1085–1095.
- Gunter, W.D.; Wiwchar, B.; Perkins, E.H. (1997) Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineral. Petrol.*, 59, 121–140.
- Halloway, S.; Savage, D (1993) The Potential for Aquifer Disposal of Carbon Dioxide in the UK, *Energy Conversion and Management*, 34, 9-11, 925-932.
- Hendriks, C.A.; Blok, K. (1993) Underground storage of carbon dioxide, *Energy Conversion and Management*, V. 34.
- Holton, G. (1975) On the role of theorems in scientific thought. *Science* , 188, 328-334.
- Holloway, S.; Pearce, J.M.; Ohsumi, T. and Hards, V.L. (2005) A review of natural CO<sub>2</sub> occurrences and releases and their relevance to CO<sub>2</sub> storage, BGS External Report CR/05/104, 117 pp.
- Horowitz, A. (1989) Continuous pollen diagrams from the last 3.5m.y. from Israel: vegetation, climate and correlation with the oxygen isotope record. *Palaeogeogr.Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 72, 1–2, 63–78.
- Hutcheon, I.; Oldershaw, A.; Ghent, E. D. (1980) Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (Southern British Columbia) and Mt Allen (Southwestern Alberta) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1, 629-645.
- Hutton, J. (1785) Theory of the Earth; or an Investigation of the Laws Observables in the composition, dissolution and restoration of Land upon the Globe. 59 p.  
[www.mala.bc.ca/~johnstoi/essays/Hutton.htm](http://www.mala.bc.ca/~johnstoi/essays/Hutton.htm)

- I.C.A. (2001) Atlas de Andalucía. Consejería de Obras Públicas y Transportes de la Junta de Andalucía.
- IAEA, 1989. Natural analogues in performance assessments for the disposal of radioactive wastes. IAEA Technical Report. International Atomic Energy Agency, Viena, Austria, 304 pp.
- IGME (1983) Proyecto para la realización de estudios hidrogeológicos locales en la Cuenca del Guadalquivir y Baja del Guadiana. Abastecimiento a Villanueva de las Torres (Granada)
- IGME (1984) Convenio marca de colaboración Exima. Diputación Provincial de Granada - Instituto Geológico y Minero de España. Programa 1.983. Informe final del sondeo de abastecimiento a Alicún de Ortega (Granada)
- IGME (1988) Estudio hidrogeológico para la mejora de los riegos de la Hoya de Baza (Granada) Tomo I memoria, 132 pp.
- IPCC (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- ITGE (1996 a) Informe sobre las investigaciones hidrogeológicas puntuales en la cabecera del Río Gor y adyacentes (U. de Sierra de Baza) para la integración de sus recursos en los abastecimiento urbanos (sectores occidental y oriental) Sistema de gestión de documentos. Dirección de aguas subterráneas. 152 pp.
- ITGE (1996 b) Reconocimiento hidrogeológico del sector occidental del Término Municipal de Villanueva de las Torres (Granada)
- Johnson, J.; Nitao, J.; Morris, J. (2004) Reactive transport modeling of cap rock integrity during natural and engineered CO<sub>2</sub> storage. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations. Elsevier.
- Johnson, J.; Nitao, J.; Steefel, C.; Knauss, K. (2001) Reactive transport modeling of geologic CO<sub>2</sub> sequestration in saline aquifers: the influence of intra-aquifer shales and the relative effectiveness of structural, solubility, and mineral trapping during prograde and retrograde sequestration. First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14–17, (2001)
- Junta de Andalucía-ITGE (2000) Actualización del conocimiento de las Unidades Hidrogeológicas de Baza (05.11), Guadix-Marquesado (05.12) y Baza-Caniles (05.09) Comarca de Guadix-Baza. Tomo I. Memoria. 213 pp.
- Kaszuba, J.P.; Janecky, D.R.; Snow, M.G. (2003) Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at (200 °C and (200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Appl. Geochem.*, 18, 1065–1080.
- Kaszuba, J.P.; Janecky, D.R.; Snow, M.G. (2005) Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chem. Geol.*, 217, 277–293.
- Klusman, R. (2002): Identification of surface microseepage at the Rangely CO<sub>2</sub> EOR project, Colorado, Geological Society of America Annual Meeting, Denver, Colorado, October 29.
- Knauss, K.G.; Johnson, J.W.; Steefel, C.I. (2005) Evaluation of the impact of CO<sub>2</sub>, cocontaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO<sub>2</sub>. *Chem. Geol.*, 217, 339–350.
- Lafortune, S.; Moreira, M.; Agrinier, P.; Bonneville, A.; Schneider, H.; Catalette, H. (2009) Noble gases as tools for subsurface monitoring of CO<sub>2</sub> leakage. *Energy Procedia*, 1, 2185–2192.
- Lagneau, V.; Pipart, A.; Catalette, H. (2005) Reactive transport modelling of CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers. *Oil Gas Sci. Technol.*, 60, 2, 231–247.
- Leisner, L. (1943) Die Megalithgräber der Iberischen Halbinsel. *Der Süden. De Gruyter*, Berlin. 618p.

- Lewicki, J. L. ; Birkholzer, J.; Tsang, C. F. (2007) Natural and industrial analogues for leakage of CO<sub>2</sub> from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology*, 52, 457-467.
- Leybourne, M.I., Betcher, R.N., McRitchie, W.D., Kaszycki, C.A., Boyle, D.R., 2009. Geochemistry and stable isotopic composition of tufa waters and precipitates from the Interlake Region, Manitoba. *Chem. Geol.*, 260,3, 221–233
- Lopez-Chicano, M., Bouamama, M., Vallejos, A., Pulido-Bosch, A., 2001. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras. *Appl. Geochem.*, 16,9, 1179–1192.
- Lozano, A. (1873) Memoria de los baños salinos-termales de Alicún, según el artículo 90 del reglamento vigente.
- Magoon, L. B.; Dow, W. G. (1994) The petroleum system. The petroleum system; from source to trap. AAPG Memoir 60, 3-24.
- Martín-Chivelet, J. (1999) Cambios climáticos. Una aproximación al Sistema Tierra. *Ediciones Libertarias*. 324 pp.
- Martínez, J. L.; Querol, R. (1990) Documentos sobre la Geología del Subsuelo. Tomo V, Duero-Almazán . ITGE.
- Martín-Martín, M.; Díaz Hernández, J. I.; Estevan Amat, A.; Juliá, R. (2002) Canales travertínicos de Alicún (S de España): implicaciones en el uso neolítico del agua y en la interpretación de la evolución climática. *Geogaceta*, 31, 19-21.
- McKinley, I. G. (1989) Applying natural analogues in predictive performance assessment. Unpublished Nagra Internal Report, Wetingen, Switzerland .
- Miller, W. M. (1996) The value of natural analogues. In: von Maravic H. and Smellie (eds.) Natural analogue working group, 6<sup>th</sup> meeting, Santa Fe, September 1994. CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 16761, 23-31, CEC, Luxembourg.
- Miller, W. M.; Alexander, R.; Chapman, N.; McKinley, I.; Smellie, J. (2000) Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues. Lessons from Nature and Archaeology. Waste Management Series. Vol. 2. Pergamon, 316 pp.
- Minagorre, B. (1889) Memoria reglamentaria de los baños de Alicún, en la provincia de Granada.
- Moore, J.; Adams, M.; Allis, R.; Lutz, S.; Rauzi, S. (2005) Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO<sub>2</sub> in natural reservoirs: an example from the Springerville-St. Johns field, Arizona, and New Mexico, USA. *Chem. Geol.*, 217, 3–4, 365–385.
- MOPU-IGME (1988) Estudio 07/88. Delimitación de las Unidades Hidrogeológicas del territorio Peninsular e Islas Baleares y síntesis de sus características. Cuenca del Guadalquivir.
- Moran, R. (2007) Earthquakes at Rangely oilfield en: [www.emporia.edu/earthsci/student/moran4/index.htm](http://www.emporia.edu/earthsci/student/moran4/index.htm)
- Moro, M. C.; López-Moro, F. J.; Fernández, A.; Cembranos, M. L.; Timón, S.; Llorens, T.; (2010) Memoria científica del Subproyecto PSS-120000-2008-31. Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>. Línea de investigación de Análogos Naturales. Universidad de Salamanca
- Morgan, C.D.; McClure, K.; Chidsey, T.C. and Alliss, R.G. (2005): Structure and reservoir characterization of Farnham Dome Field, Carbon County, Wyoming. Annual Meeting of Rocky Mountain Geologist, Denver, Colorado, 2005.
- Noiriel, C.; Bernard, D.; Gouze, Ph.; Thibault, X. (2005) Hydraulic properties and microgeometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water. *Oil Gas Sci. Technol.*, 60, 177–192.
- Nordbotten, J. M. ; Celia, M. A. ; Bachu, S.; Dahle, H. K. (2005) Semianalytical solution for CO<sub>2</sub> leakage through an abandoned well. *Environmental Science; Technology*, 39, 602-611.



- Oldenburg, C. M.; Lewicki, J. L. (2006) On leakage and seepage of CO<sub>2</sub> from geologic storage sites into surface water. *Environmental Geology*, 50, 691-705.
- Orlic, B.; Schroot, B. M.; Wensaas, L.; Heggland, R.; Hatziyannis, G.; Nikolaou, N.; Poyatzi, E.; Rubin, E. S.; Keith, D. W.; Gilboy, C. F.; Wilson, M.; Morris, T.; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005) Predicting ground deformation due to CO<sub>2</sub> injection: Examples from Montmiral, France, Sleipner, Norway and Florina, Greece. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 7, 1993-1996.
- Ortiz, J. E.; Torres, T.; Delgado, A.; Reyes, E.; Llamas, J. F.; Soler, V.; Raya, J. (2006) Pleistocene paleoenvironmental evolution at continental middle latitude inferred from carbon and oxygen stable isotope analysis of ostracodes from the Guadix-Baza Basin (Granada, SE Spain) *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240, 536-561.
- Pauwels, H.; Gaus, I.; le Nindre, Y. M.; Pearce, J.; Czernichowski-Lauriol, I. (2007) Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO<sub>2</sub> storage site (Montmiral, France): Lessons for CO<sub>2</sub>-water-rock interaction assessment and monitoring. *Applied Geochemistry*, 22, 2817-2833.
- Pearce, J. M.; Czernichowski-Lauriol, I.; Lombardi, S.; Brune, S.; Nador, A.; Baker, J.; Pauwels, H.; Hatziyannis, G.; Beaubien, S.; Faber, E.; (2004) A review of natural CO<sub>2</sub> accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. In: Geological Storage of Carbon Dioxide (S. J. Baines and R. H. Worden Eds.) The Geological Society London, Special Publication 233, 30-41.
- Pearce, J. M. (2003) Natural analogues for the storage of CO<sub>2</sub> in the geological environment. Report on field characterisation including soil gas surveys. Characterisation of offshore shallow gas seeps, hydrochemistry and diagenetic studies. British Geological Survey External Report, CR/03/147.
- Pearce, J. M.; Holloway, S.; Wacker, H.; Nelis, M.K.; Rochelle, C.; Bateman, K. (1996) Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 37, 6-8.
- Pearce, J. M.; Rochelle, C. (1999) CO<sub>2</sub> storage: mineral reactions and their influences on reservoir permeability. A comparison of laboratory and field studies. In: Riemer, P., Eliasson, B., and Wokaun, A., eds. *Greenhouse Gas Control Technologies*, Elsevier, 1087 pp.
- Pearce, J.M.; Holloway, S.; Wacker, H.; Nelis, M.K.; Rochelle, C.; Bateman, K. (1996) Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide. *Energy Convers. Manage.*, 37, 1123-1128.
- Peinado Díez de Oñate, R. (1900) Establecimiento balneario de Alicún, provincia de Granada: memoria correspondiente al año 1900.
- Peña, J. A. (1985) La Depresión de Guadix-Baza. *Estudios Geológicos*, 41, 33-46.
- Pérez Del Villar, L. et al. 2009. Memoria Científico-Técnica del periodo 2008-2009 del PSE-120000-2008-6 (PSS-120000-2008-31). Línea de Análogos Naturales: "Resultados preliminares del estudio de los análogos naturales estudiados en: la región de La Selva (Girona), Valle del Alto Guadalentín (Murcia-Almería), Alicún de las Torres (Granada), Alhama de Aragón-Járbala (Zaragoza) y Castilla León. 550 pp.
- Pérez del Villar, L.; Martínez, R.; Vilanova, E.; Grandia, F.; Delgado, A.; Auqué, L. F. (2008) Análogos Naturales e Industriales de Almacenamiento y Escape de CO<sub>2</sub>: Implicaciones para su almacenamiento Geológico Definitivo. Memoria Ejecutiva PSE-1(2000)0-(2007)-6. Subproyecto: Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>. *Informes Técnicos CIEMAT* N° 1151, 97 pp.
- Pérez-Peña, J. V.; Azañón, J. M.; Azor, A.; Tuccimei, P.; Della Seta, M.; Soligo, M. (2009) Quaternary landscape evolution and erosion rates for an intramontane Neogene basin (Guadix-Baza basin, SE Spain) *Geomorphology*, 106, 3-4, 206-218.
- Petit, J. C., (1992) Reasoning by analogy: rational foundation of natural analogue studies. *Appl. Geochem.* Supplementary Issue, 1, 9-12.
- Petit, J. R.; Mourner L.; Jouzel J.; Korotkevich Y. S.; Kotlyakov V. I.; Lorius C. (1990) Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature*, 343, 56 - 58.
- Plummer, L.N., Busby, J.F., Lee, R.W., Hanshaw, B.B., 1990. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resour. Res.*, 26, 1981-2014.

- Prado, A. J.; Aracil, A.; Pérez del Villar, L. (2010a) Modelización mediante técnicas geoestadísticas de la formación de travertinos asociada al Sistema Termal de Alicún de las Torres a partir de datos de tomografía eléctrica y porosidad. *Informes técnicos CIEMAT*. 1211, 79pp.
- Prado, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Pérez del Villar, L. (2010b) Modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica del Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada) Hidroquímica Isotópica y gases en aguas. *Informes técnicos CIEMAT*., 1212, 147pp
- Prado, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Pérez del Villar, L. (2010c) Caracterización mineralógica, geoquímica e isotópica de los travertinos asociados al Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada): Implicaciones paleoclimáticas y paleoambientales. *Informes técnicos CIEMAT*., 1217, 122pp
- Pruess, K.; Garcia, J.; Kovscek, T.; Oldenburg, C.; Rutqvist, J.; Steefel, C.; Xu, T.F. (2004) Code intercomparison builds confidence in numerical simulation models for geologic disposal of CO<sub>2</sub>. *Energy*, 29, 9–10, 1431–1444.
- Rauzi, S. L. (1999 a) Carbon dioxide in the St. Johns-Springerville area, Apache County, Arizona. Arizona Geological Survey Open file Report 99-2.
- Riding, J. B. (2006) The IEA Weyburn CO<sub>2</sub> monitoring and storage project - Integrated results from Europe. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide: International Approaches to Reduce Anthropogenic Greenhouse Gas Emissions* 65, 223-230.
- Rochelle, C.A.; Bateman, K.; Pearce, J.M. (2002) Geochemical interactions between supercritical CO<sub>2</sub> and the Utsira Formation: an experimental study. Commissioned Report CR/02/060. British Geological Survey. 62 pp.
- Root-Bernstein, R. S. (1988) Setting the stage for discovery: breakthroughs depend on more than luck. *The Sciences*, 28, 26-34.
- Sacks, L.A., Herman, J.S., Kauffman, S.J., 1995. Controls on high sulfate concentrations in the upper Floridan aquifer in southwest Florida. *Water Resour. Res.*, 31, 10, 2541–2551
- Shiraki, R.; Dunn, T.L. (2000) Experimental study on water–rock interactions during CO<sub>2</sub> flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Appl. Geochem.*, 15, 265–279.
- Siret, L. (1913) Questions de chronologie et détnographie ibériques. Tome I, De la fin du Quaternaire a la fin du Bronze. Paul Geuthner, Paris.
- Sirrine, G. K. (1956) Geology of the Springerville-St Johns area, Apache County, Arizona. University of Texas, Austin. Unpublished PhD dissertation, 248 pp.
- Soong, Y.; Goodman, A.L.; McCarthy-Jones, J.R.; Baltrus, J.P. (2004) Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. *Energy Convers. Manage.*, 45, 1845–1859.
- Stephens J.C.; Hering, J.G. (2002) Comparative characterization of volcanic ash soils exposed to decadelong elevated carbon dioxide concentrations at Mammoth Mountain, California. *Chemical Geology*, 186, 3-4, 301-313
- Stevens, S.H.; Schoell, M.; Ballentine, C. and Hyman, D.M. (2004): Isotopic analysis of natural CO<sub>2</sub> fields: How long has nature stored CO<sub>2</sub>? In: (M. Wilson, T. Morris, J. Gale and K. Thambimuthu eds.) GHGT7, Proc. Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, B.C.; Canada, September 5-9, 2004, Volume II, pp. 1375-1379.
- Stevens, S. H. Pearce, J. M.; Rigg, A. J. (2001) Natural analogues for geological storage of CO<sub>2</sub>: an integrated global research program. In: 1<sup>st</sup> national conference on carbon sequestration U.S. department of energy. National Energy Technology Laboratory, May 15-17, 2001. Virginia (EEUU)
- Stevens, S.H.; Pearce, J.M.; Riggs, A.A.J. (2001) Natural analogs for geologic storage of CO<sub>2</sub>: an integrated global research program. First National Conference on Carbon Sequestration. Washington D.C.; May 14–17, 2001.
- Surdam, R. C.; Boese, S. W.; Crossey, L. J. (1984) The chemistry of secondary porosity. In: McDonald, D.A. ; Surdam, R. C. (Eds.) *Clastic Diagenesis*., AAPG Memoir 37, 127-150.

- Uliana, M.N., Sharp, J.M., 2001. Tracing regional flowpaths to major springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models. *Chem. Geol.*, 179, 1–4, 53–72.
- Vera, J. A. (1970) Estudio estratigráfico de la Depresión de Guadix-Baza. *Bol. Geol. Min.*, 81, 429–462.
- Vilanova, E.; Grandía, F.; Doménech, C.; Martell, M.; Duro, L. (2008a) Metodologías de estudio de análogos de escape de CO<sub>2</sub> en la Cuenca Neógena de la Selva (Girona) Informes Amphos 21 (R-2225.1). 74 pp.
- Vilanova, E.; Grandía, F.; Grivé, M.; Guimerá, J.; Pérez Del Villar, L. (2008b) Evaluation of the effects of deep CO<sub>2</sub> leakage in shallow groundwater systems from La Selva natural analogue (NE Spain) Panel. En: XXXVI IAH Congress de Toyama (Kumamoto, Japón) A 230.
- Viseras, C., Fernández, J., (1994) Channel migration patterns and related sequences in some alluvial fan systems. *Sedimentary Geology*, 88, 201–217.
- Viseras, C.; Fernández, J. (1992) Sedimentary basin destruction inferred from the evolution of drainage systems in the Betic Cordillera, southern Spain. *Journal of the Geological Society*, 149, 1021–1029.
- Viseras, C.; Fernández, J. (1995) The role of erosion and deposition in the construction of alluvial fan sequences in the Guadix Formation (SE Spain) *Geologie en Mijnbouw*, 74, 21–33.
- Viseras, C.; Fernández, J.; García-García, F. (1998) Alluvial stratigraphic architecture related to base level changes (Guadix Basin, Betic Cordillera) 15th IAS International Sedimentological Congress, Field Trip Guidebook, pp. 317–354.
- Viseras, C.; Soria, J. M.; Fernández, J. (2004) Cuencas Neógenas Postorogénicas de la Cordillera Bética. En: *Geología de España*. IGME (Ed. J.A. Vera) 347–382.
- Wang S.; Jaffe, P.R. (2004) Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO<sub>2</sub> releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. *Energy Conversion and Management*, Vol. 45, No. 18–19: 2833–2848
- Watson, R. T.; Albritton, D.L.; Barker, T.; Bashmakov, I.A.; Canziani, O.; Christ, R.; Cubasch, U.; Davidson, O.; Gitay H.; Griggs, D.; Halsnaes, K.; Houghton, J.; House, J.; Kundzewicz, Z.; Lal, M.; Leary, N.; Magadza, C.; McCarthy, J. J.; Mitchell, J.F.B.; Moreira, J. R.; Munasinghe, M.; Noble, I.; Pachauri, R.; Pittock, B.; Prather, M.; Richels, R.G.; Robinson, J.B.; Sathaye, J.; Schneider, S.; Scholes, R.; Stocker, T.; Sundararaman, N.; Swart, R.; Taniguchi, T.; Zhou D. (2001) Climate Change (2001) Synthesis report. (IPCC) 207 pp.
- White, S.P.; Allis, T.R.G.; Moore, J.; Chidsey, T.; Morgan, C.; Gwynn, W.; Adams, M. (2005) Simulation of reactive transport of injected CO<sub>2</sub> on the Colorado Plateau, Utah. USA. *Chem. Geol.*, 217, 387–405.
- Xu, T.; Apps, J.A.; Pruess, K.; Yamamoto, H. (2007) Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> in a sandstone formation. *Chem. Geol.*, 242, 319–334.
- Xu, T.; Apps, J.A.; Pruess, K. (2005) Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone–shale system. *Chem. Geol.*, 217, 295–318.
- Xu, T.F.; Apps, J.A.; Pruess, K. (2004) Numerical simulation of CO<sub>2</sub> disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Appl. Geochem.*, 19, 6, 917–936.
- Yoshimura K.; Liu, Z.; Cao, J.; Yuan, D.; Inokura Y.; Noto, M. (2004) Deep source CO<sub>2</sub> in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China. *Chemical Geology*, 1–2: 141–153
- Zhongcheng, J.; Daoxian, Y. (1999) CO<sub>2</sub> source-sink in karst processes in karst areas of China. *Episodes*, 22, 1, 33–35





## ***2. CONTEXTO GEOLÓGICO***

---



## **ÍNDICE CAPÍTULO 2**

<b><u>2. 1. GEOLOGÍA</u></b> .....	<b>37</b>
<b><u>2. 1. 1. Introducción</u></b> .....	<b>37</b>
<b><u>2. 1. 2. Tectónica</u></b> .....	<b>38</b>
<i>a. Tectónica Bética:</i> .....	38
<i>b. Tectónica Postorogénica:</i> .....	42
<b><u>2. 1. 3. Estratigrafía y Sedimentología</u></b> .....	<b>44</b>
<i>a. Los Materiales de las Zonas Internas</i> .....	44
<i>b. Los Materiales de las Zonas Externas</i> .....	47
<i>c. Los Materiales Postorogénicos</i> .....	50
<i>d. Descripción de los Travertinos Cuaternarios</i> .....	55
<b><u>2. 2. HIDROGEOLOGÍA</u></b> .....	<b>57</b>
<b><u>2. 2. 1. Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza</u></b> .....	<b>57</b>
<b><u>2. 2. 2. Unidad Hidrogeológica de La Sierra de El Mencil</u></b> .....	<b>62</b>
<b><u>2. 3. REFERENCIAS</u></b> .....	<b>67</b>





NE. Desde el punto de vista morfológico, la Cuenca Guadix-Baza está limitada, al norte, por la Sierra de Cazorla; al sur y sureste, por las Sierras Nevada y Baza, respectivamente; todas ellas pertenecientes a las Cordilleras Béticas. Su morfología actual consiste en una plataforma, con una altitud media de 1000 m sobre el nivel del mar, atravesada por una intensa red drenaje externa hacia el océano Atlántico, a través del río Guadalquivir, la cual ha facilitado y facilita el desarrollo de importantes valles y cañones con una profundidad de hasta 200 m.

La historia sedimentaria de la Cuenca comenzó a mediados del Tortonense con una etapa inicial de ambiente marino al que siguieron varios ciclos de sedimentación continental.

Los travertinos del balneario se encuentran en la zona centro-occidental de la Cuenca, en el límite entre los materiales post miocenos y los mesozoicos pertenecientes al Subbético (ver Fig. 2.1).

## **2. 1. 2. Tectónica**

Para entender los principales procesos tectónicos que afectaron a la zona de estudio es necesario discernir entre aquellos relacionados directamente con el desarrollo del zócalo bético de la Cuenca y los que afectaron fundamentalmente a los materiales de relleno depositados a partir del Mioceno superior.

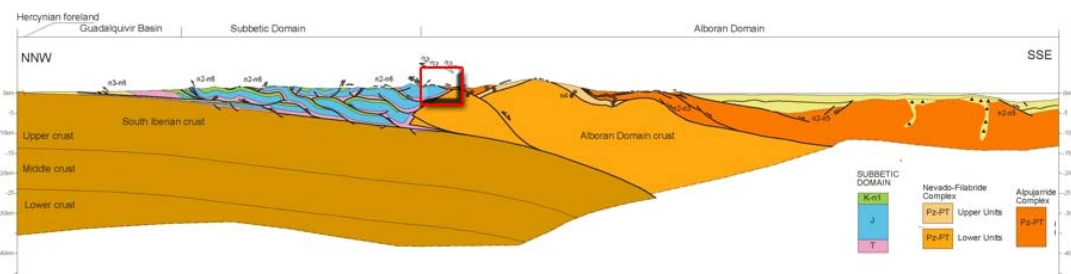
### *a. Tectónica Bética*

El basamento de la Cuenca está formado, al norte, por materiales pertenecientes al sector central del Subbético Medio y, al sur, por materiales Alpujárrides y Nevado-Filábrides de las zonas internas de las Cordilleras Béticas.

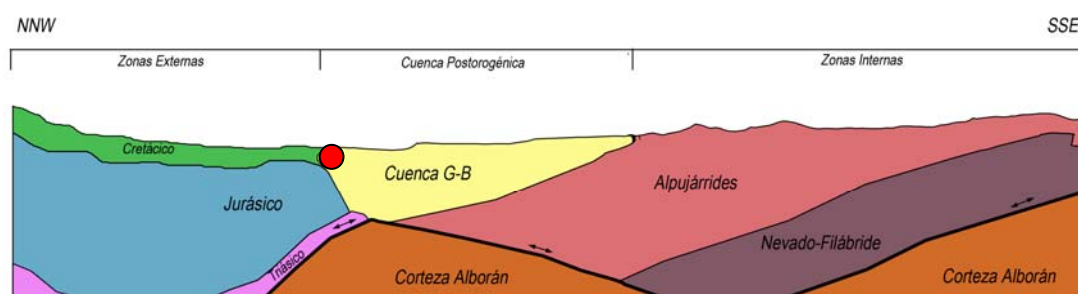
Los materiales de las zonas externas constituyen la cobertera deformada y despegada de un zócalo varisco que es la continuación, hacia el sur, del Macizo Ibérico, y están formados por sucesiones de rocas sedimentarias de edad triásica a miocena, intensamente deformadas, pero sin estar afectadas por el metamorfismo alpino. En la zona, los materiales que afloran de este dominio pertenecen fundamentalmente al Subbético medio, los cuales cabalgan hacia el norte sobre los materiales más externos, pertenecientes al subbético externo y prebélicos, aprovechando despegues que tienen su origen en los niveles más plásticos del Triásico. Internamente tienen una estructura mucho más compleja ya que están constituidos por unidades intensamente deformadas durante el Mioceno y son más alóctonas que las unidades más externas (Vera, 2004).

Los materiales de las zonas internas afloran exclusivamente hacia el sur de la zona de estudio. Están fundamentalmente compuestos por los materiales de los mantos alpujárrides y por los del nevado-filábride, los cuales forman una pila antiformal en la que, a diferencia de los materiales de las zonas externas, los del zócalo premesozoico y los de la cobertera mesozoica están conjuntamente afectados por procesos de cabalgamiento y de metamorfismo alpino, más o menos intenso. Este estilo tectónico compresivo cabalgante está ampliamente demostrado por la duplicación de las series y por los saltos de menor a mayor grado de metamorfismo en unidades más bajas y más altas, respectivamente. No obstante, diversos autores (Crespo-Blanc et al., 1993; Balanyá et al., 1997; Martínez-Martínez y Azañón, 1997; Azañón et al., 2002 y referencias contenidas en ellos) defienden el carácter extensional y no compresivo de la zona, debido a que la estructura original de superposición de mantos de corrimiento alpinos fue modificada por una tectónica extensional posterior.

Para entender la disposición más profunda de ambos dominios y la relación entre ellos se han utilizado métodos geofísicos para estudiar el subsuelo tales como: gravimetría, sísmica de refracción y reflexión, complementados con magnetometría y métodos magnetotelúricos, así como mediante tomografía sísmica. Estos estudios indican que la corteza continental del mar de Alborán, con un espesor menor de 20 km, cabalga sobre la corteza del macizo ibérico, cuyo espesor llega a alcanzar los 38 km. Por encima de este zócalo se disponen los materiales de las zonas externas, sobre los que cabalgan, a su vez, los de las zonas internas de las cordilleras béticas (Figs. 2. 2 y 3. 3)



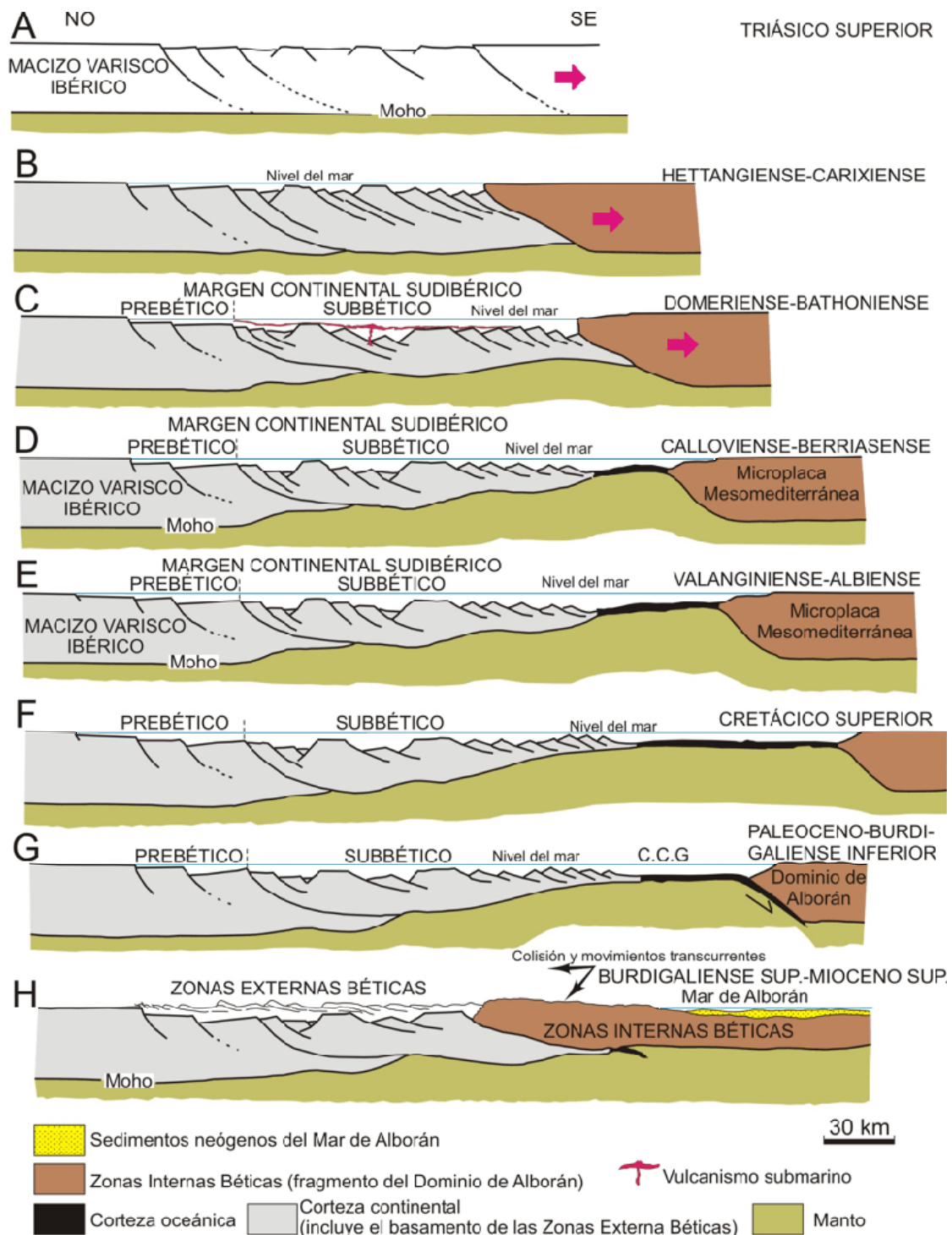
**Fig. 2. 2.** Corte del Mar de Alborán y la Cordillera Bética elaborado a partir de la interpretación de perfiles sísmicos profundos (Crespo-Blanc, en prensa) en el que se muestra la interpretación de la autora de la estructura del subsuelo y la localización de la Cuenca de Guadix Baza.



**Fig. 2. 3.** Esquema geológico de la sección señalada con un cuadrado en la Fig. 2. 2, en el que se localizan los travertinos de Alicún con un círculo rojo.



La evolución geodinámica del paleomargen sudibérico está reflejada en la Fig. 2. 4, y comienza con varias etapas de *rifting* intracontinental, continúa con episodios expansivos con formación de corteza oceánica entre la placa ibérica y la mesomediterránea, a la que sigue una etapa de *rifting* de borde de margen continental y un episodio de post fracturación caracterizado por la desaparición progresiva de la subsidencia tectónica y el comienzo de una lenta pero persistente subsidencia térmica (Vera, 2004; Vilas et al., 2001). Cerca del límite Cretácico-Terciario se pasa de un margen pasivo a otro convergente (Vera, 2004 y Martín Chivelet et al., 1997), hasta llegar a un periodo de colisión que tiene lugar entre el burdigaliense y el inicio del mioceno superior, en el cual se conforman y estructuran las zonas externas de las Cordilleras Béticas actuales. En esta fase, de marcado carácter sinorogénico, se formaron las denominadas cuencas intramontañosas (Sanz de Galdeano y Vera, 1991 y 1992) y la cuenca de antepaís norbética (Soria et al., 1998), rellenas por sedimentos fuertemente deformados por la orogénesis bética. Finalmente, en el periodo post colisión, que abarca desde el Mioceno superior al Cuaternario, las directrices principales del orógeno quedaron configuradas, y la actividad tectónica quedó relacionada con el acercamiento entre las placas africana e ibérica. En esta fase la sedimentación se produjo exclusivamente en las cuencas neógenas postorogénicas que se sitúan sobre las zonas internas, externas, o en el contacto entre ambas, como es el caso de la Cuenca de Guadix-Baza, que es donde se encuentra la zona estudio.



**Fig. 2. 4.** Esquema de evolución del margen continental sudibérico desde el inicio de las etapas extensivas hasta la finalización de la deformación principal de la cordillera tras la colisión continental del Dominio de Alborán (modificado de Vera, 2004).

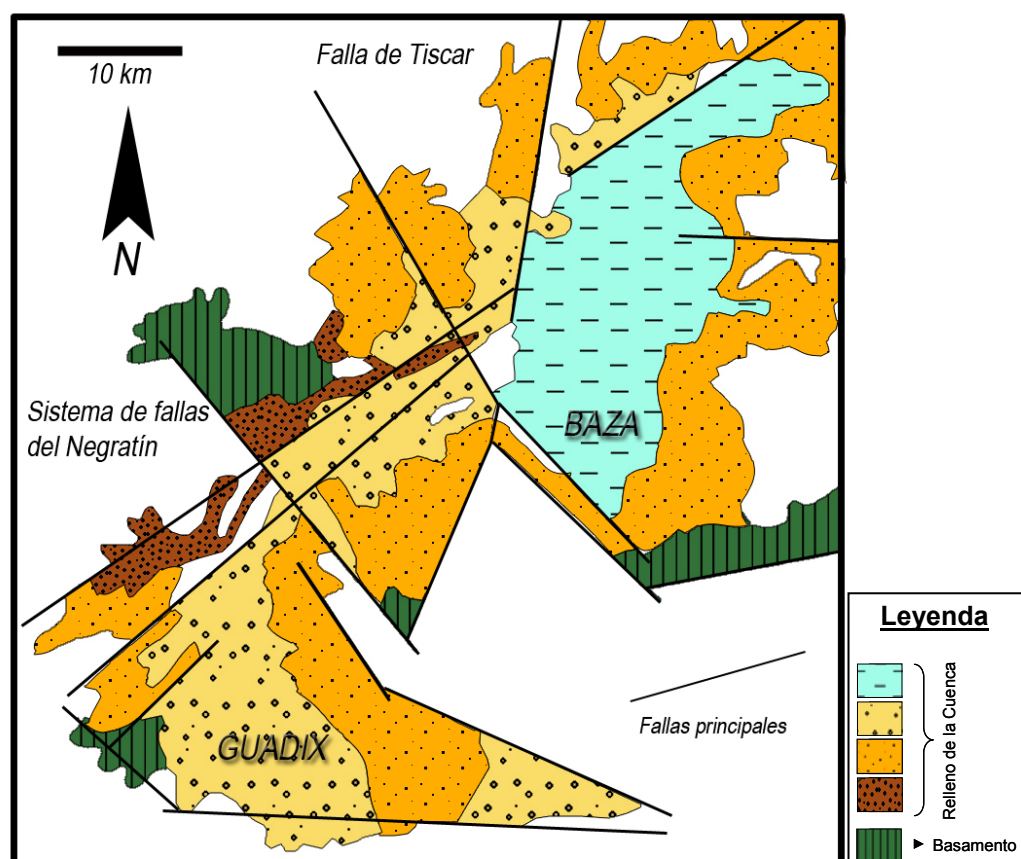
Es importante hacer hincapié en los aspectos tectónicos y eustáticos con los que termina la fase sinorogénica en la que se desarrollaron las cuencas intraorogénicas y de antepaís. El evento postserravallesiense (Rodríguez Fernández, 1982) o Tortoniense basal (Soria, 1993) marca el límite Mioceno medio-Mioceno superior y se manifiesta tanto en las zonas externas, con los últimos cabalgamientos hacia el norte de las unidades subbéticas y prebéticas, como

en las internas, en las que tienen lugar movimientos de desgarre relacionados posiblemente con despegues de extensión (Viseras et al., 2004). Desde el punto de vista eustático, el límite Mioceno medio-Mioceno superior coincide con un importante descenso del nivel del mar, el cual se correlaciona con el límite entre los ciclos de segundo orden TB2 y TB3 de la curva de Exxon (Haq et al., 1987). Este evento, combinado de tectónica y descenso del nivel del mar, provocó la emersión y erosión de gran parte de la Cordillera Bética en el límite Mioceno medio-Mioceno superior.

A escala local, en las proximidades de los baños termales de Alicún de las Torres, la tectónica es, como en todas las Cordilleras Béticas, de mantos de corrimiento. Las calizas liásicas existentes en sus proximidades corresponden a un bloque jurásico del Subbético medio, que aflora por una gran falla normal de dirección NE-SO, la cual alinea varios manantiales de aguas termales sulfatadas-bicarbonatadas-cálcicas que son las responsables de la formación de los principales afloramientos de travertinos existentes en la zona, tanto por su volumen como por conservación y localización (Díaz Hernández y Juliá, 2006). La estructura de los materiales mesozoicos carbonáticos de las inmediaciones del balneario es la de un anticlinal de dirección aproximada E-O y con flancos con inclinaciones muy suaves, similar a otros observados en los afloramientos del río Gor.

#### *b. Tectónica Postorogénica*

El contexto geodinámico que impera durante la fase neotectónica de las cordilleras béticas está caracterizado por una compresión regional N-S a NO-SE, que genera una importante red de fracturas orientadas NO-SE, NE-SO y NNE-SSO, y que actúan conjuntamente con otras heredadas y pertenecientes a la fase orogénica de orientación N70E y E-O. La influencia que ha tenido esta fase tectónica es muy evidente en la Cuenca de Guadix-Baza por determinar su morfología y por desarrollar importantes familias de fallas con una orientación N50-70E y N150-170E, fundamentalmente (Fig. 2. 5).



**Fig. 2. 5.** Esquema geológico simplificado de la zona en el que se destacan las principales fallas que afectan al relleno postorogénico.

Desde el punto de vista eustático hay que destacar la subida del nivel del mar que tuvo lugar a mediados del Tortonense, coincidiendo con el inicio del ciclo de tercer orden TB3.2 (Soria et al., 1999), y que causó una transgresión regional y el inicio de la sedimentación marina en la Cuenca.

Las estructuras tectónicas más importantes en la zona son: la falla del Negratín o de Cádiz-Alicante y la falla normal de Baza (ver Fig. 2.1). La primera está constituida por un sistema de fallas de desgarre de carácter dextroso y orientación NE-SO, que aflora actualmente sólo en el margen norte de la Cuenca y sobre la que se alinean varios manantiales termales, tales como los baños de Zújar, Alicún de las Torres y Sierra Elvira, y la segunda, con 37 km de longitud, divide la Cuenca en dos subcuencas: la de Guadix, localizada al oeste, y la de Baza, al este. Esta estructura se ha dividido, a su vez, en tres segmentos con orientaciones diferentes (Alfaro et al., 2008) un segmento norte, de orientación NNE-SSO; otro central, prácticamente N-S; y el sector sur, orientado NO-SE (ver Fig. 2.1). Esta falla tiene un salto aproximado de unos 100 m. Estudios sobre el comportamiento de esta falla (García-Tortosa et al., 2008) han concluido que ésta ha tenido actividad muy reciente, siendo responsable de eventos sísmicos tan importantes como los terremotos de Baza, en 1531, de 5.1 Mb de intensidad en la escala de Richter, el de

Caniles, en 1962, con una intensidad de 4.7 Mb, y el de Benamaurel, en el 2003, de 4.1 Mb de intensidad.

La evolución tectónica durante el Plioceno y Pleistoceno de la Cuenca de Guadix-Baza se caracterizó fundamentalmente por la ausencia significativa de eventos tectónicos importantes. La deformación cuaternaria se restringió al desarrollo de fallas normales, así como de algunos pliegues de amplio ángulo que deformaron ligeramente la superficie del glacis (García-Tortosa et al., 2008), y que están relacionados ocasionalmente con procesos diapíricos.

En las proximidades de los baños de Alicún, los materiales postorogénicos existentes presentan, localmente, fracturas de poca envergadura, originadas durante la etapa extensiva del ciclo orogénico bético.

### **2. 1. 3. Estratigrafía y Sedimentología**

En este apartado conviene diferenciar también entre los materiales pertenecientes a las zonas internas, las zonas externas de las Cordilleras Béticas y los depósitos postorogénicos.

#### *a. Los Materiales de las Zonas Internas*

#### **EL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE**

Los materiales Nevado-Filábrides sólo aparecen en la zona más meridional del área de estudio, concretamente en los núcleos de las Sierras de Baza y de los Filabres. Tectónicamente ocupa la posición más baja dentro de las zonas internas y está constituido por materiales metamórficos que afloran bajo el Complejo Alpujárride

Siguiendo a Puga et al. (2002), en el complejo Nevado-Filábride se diferencian dos grupos: i) el complejo del Veleta, que se corresponde con las Unidades Inferiores definidas por Martín Algarra et al. (2004), y que se localiza en el núcleo de Sierra Nevada, y ii) el Complejo del Mulhacén, o Unidades Superiores, situado justo por debajo del contacto con el Complejo Alpujárride.

Litoestratigráficamente, el Complejo Nevado-Filábride está constituido por materiales metamórficos de edad Paleozoica (Pérez del Villar, 1972; Gómez-Pugnaire et al., 2000). La sucesión de las Unidades Inferiores está formada por esquistos grafitosos (Esquistos del Veleta), con intercalaciones de cuarcitas y mármoles grafitosos (Puga et al., 2002); y los del Complejo Superior por esquistos grafitosos con niveles de meta-areniscas y gneises, sobre los

que aparecen esquistos albiticos con colores claros e intercalaciones de cuarcitas, gneises y mármoles. (De Jong y Bakker 1991; Puga et al., 2002).

## EL COMPLEJO ALPUJÁRRIDE

Es el complejo más extenso de las cordilleras Béticas y aflora a lo largo de más de 400 km. En la zona de estudio aparece superpuesto al Complejo Nevado-Filábride en la Sierra de Baza, constituyendo, por tanto, el zócalo sur de la Cuenca de Guadix-Baza. Sus materiales han sufrido un metamorfismo alpino de moderado a intenso, y tectónicamente ocupa una posición intermedia en el apilamiento de las unidades internas. Es decir, superpuesto al complejo Nevado-Filábride y cubierto por el Complejo Maláguide en el sector centro-oriental del Bético s. s.

Actualmente existe consenso en agrupar las unidades pertenecientes al Complejo Alpujárride en 3 grandes conjuntos: Alpujárride Inferior, Intermedio y Superior (Aldaya et al., 1979; Martín-Algarra, 1987 y 2004; Tubía et al., 1992, Sanz de Galdeano, 1997; Azañón et al., 2002).

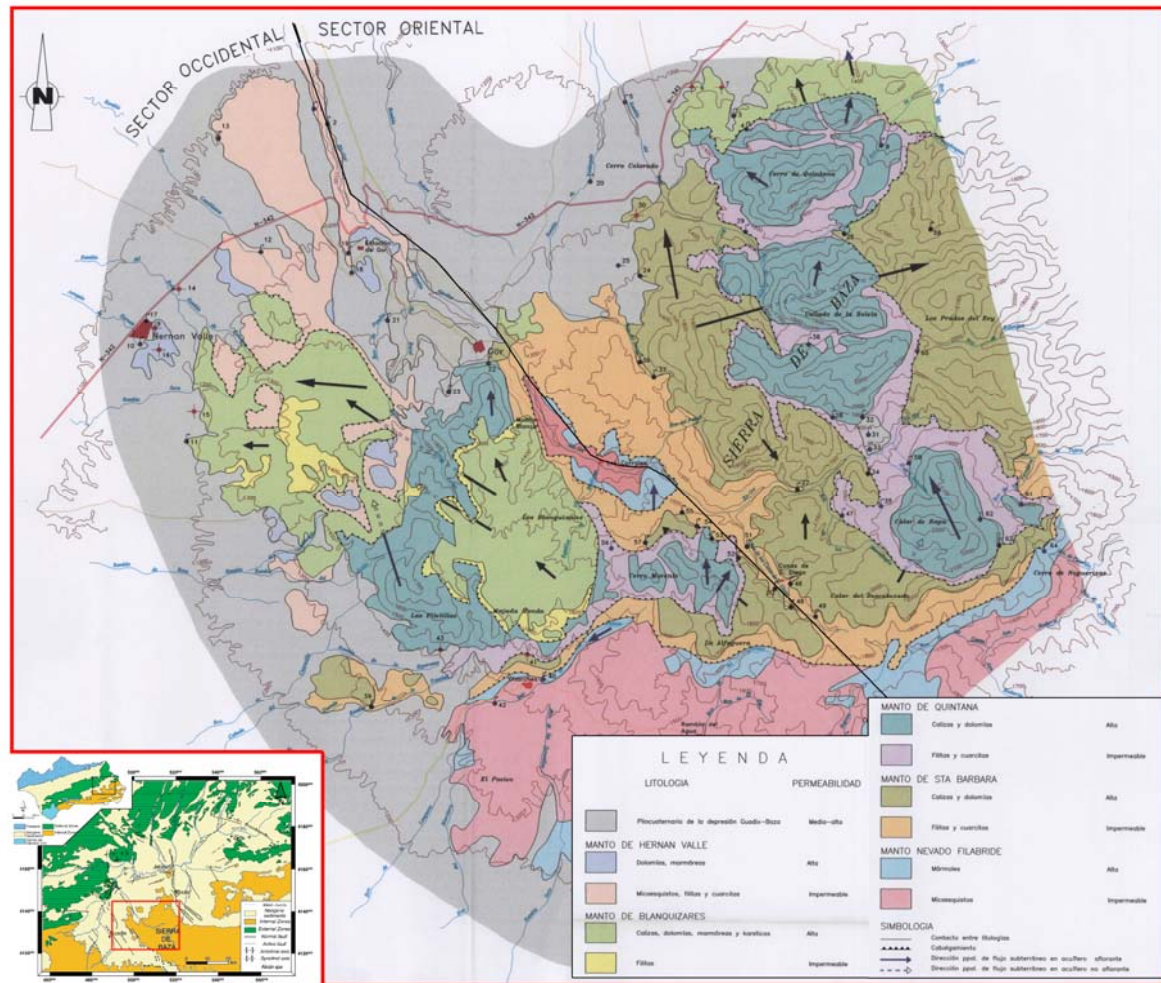
El Alpujárride Inferior aflora extensamente al sur de la sierra de Baza, está afectado por el metamorfismo de grado más bajo de todo el Complejo Alpujárride y presenta un gran desarrollo en el Triásico medio y, en menor medida, en el Triásico superior. En conjunto, está constituido por una formación de dolomías y calizas con mármoles y calcoesquistos en la base, y por otra de filitas y cuarcitas con yesos (Vera, 2004).

El Alpujárride Intermedio aflora extensamente a lo largo de la Sierra de las Estancias, y en la zona de estudio aparece al norte de la Sierra de Baza y, más aisladamente, al SO de ésta. Sus materiales son las más metamorfizadas del complejo Alpujárride (Vera, 2004) y están constituidos por un Paleozoico de gran potencia y por rocas carbonáticas triásicas con gran desarrollo, fundamentalmente mármoles, características que hacen de este término que sea el más completo del Complejo Alpujárride.

El Alpujárride Superior aparece de manera muy aislada, formando pequeños afloramientos de esquistos oscuros con alto grado de metamorfismo, a veces sin la típica cobertera triásica. En la zona de estudio, aparece en la ladera Norte de Sierra de Baza (Vera, 2004; Sanz de Galdeano et al., 2007)

Delgado (1978) diferenció cuatro unidades de características similares y superpuestas tectónicamente sobre el Nevado-Filábride, que de muro a techo son: Santa Bárbara, Quintana, Blanquizaes y Hernán Valle (Fig. 2. 6). Cada una está compuesta por una formación basal metapelítica del Paleozoico; una segunda unidad de la misma naturaleza de edad Permo-Triásica, con niveles de carbonatos y cuarcitas, y que en el caso del manto de Blanquizaes

también tienen niveles de yesos; y, por último, a techo, una formación constituida por tramos de dolomías y calizas o mármoles del Triásico medio-superior.



**Fig. 2. 6.** Mapa hidrogeológico de Sierra de Baza (ITGE 1996a) en el que están representadas las cuatro unidades diferenciadas por Delgado (1978)

La Unidad de Santa Bárbara aflora en la zona central y suroriental de la Sierra de Baza, recubriendo los materiales del Complejo Nevado-Filábride. Está constituida por una formación detrítica basal formada por filitas y cuarcitas de edad Permo-Westphaliense, a la que le siguen calcoesquistos, lutitas y areniscas. Estos materiales dan paso a la unidad carbonática de techo, compuesta fundamentalmente por calizas margosas, calizas y dolomías (Delgado, 1978; Sanz de Galdeano, 1997).

La Unidad de Quintana aflora en la parte central de la Sierra de Baza, y constituye los principales relieves de la zona. Consta de una unidad basal de filitas y cuarcitas poco metamorizadas y por una formación superior carbonática, compuesta por dolomías grises y oscuras, seguidas de dolomías, carniolas, margas y pelitas; para finalizar con unas calizas amarillentas hacia techo.



La Unidad de Blanquizaes aparece en las proximidades del pueblo de Baza y aisladamente en la zona SO de la Sierra de Baza. Los materiales que la forman son: filitas y cuarcitas grises-verdosas en la zona basal (Delgado et al., 1980), y dolomías y calizas casi marmóreas con intercalaciones de calcoesquistos, en la parte superior, los cuales constituyen buena parte de los relieves más característicos de la Sierra de Baza.

La Unidad de Hernán Valle aflora al oeste de la Sierra de Baza, en las proximidades de Hernán Valle. Está constituida fundamentalmente por micaesquistos negros y cuarcitas grises, en la base, y mármoles calizos y dolomíticos hacia el techo, los cuales aparecen de manera muy aislada en la Sierra de Baza.

#### *b. Los Materiales de las Zonas Externas*

Mediante el estudio del registro sedimentario del paleomargen sudibérico, en el subbético se han distinguido ciclos sedimentarios de orden mayor puestos de manifiesto gracias a la existencia de grandes discontinuidades estratigráficas que se correlacionan en amplios sectores de la Cordillera Bética. Dichas discontinuidades son fundamentalmente el resultado de fenómenos climáticos, tectónicos y eustáticos que afectaron al paleomargen sudibérico en su conjunto, y que permiten diferenciar siete ciclos sedimentarios de rango mayor entre el Triásico y el Mioceno superior (Vera, 2004).

Dentro de los materiales que forman el registro triásico, los afloramientos más frecuentes en el sector central del Subbético medio son los pertenecientes al Keuper (Fig. 2.7), que están formados, a grandes rasgos, por un predominio de arcillas versicolores y margas, con abundantes intercalaciones de yesos, areniscas y niveles silíceos. Los términos jurásicos, están representados por la formación Gavilán (ver Fig. 2.7) formada eminentemente por carbonatos depositados en plataformas marinas someras desde el inicio del Jurásico hasta la etapa de fracturación y hundimiento que marcó el inicio de la sedimentación pelágica en el Carixiense terminal. La potencia de esta formación varía entre 250 m y 800 m (Vera, 2004). En ella se han diferenciado 3 miembros, uno inferior de laminillas algales dolomitizadas, otro intermedio de calizas pseudoolíticas, y el superior de calizas con crinoides. Estos materiales del Triásico y Liásico infra-domerense pertenecen al Ciclo I, que se corresponde con la etapa inicial de *rifting* intracontinental (ver A en Fig. 2. 4).

El ciclo II coincide con el fin de la sedimentación carbonatada somera y la entrada de facies de medios más abiertos (Acosta y García Hernández, 1988). Los materiales de este ciclo no afloran en la zona de estudio.

En el área de estudio, el final del Jurásico está representado por la Formación Milanos (ver Fig. 2.7), caracterizada por la presencia de calizas margosas y margas, con intercalaciones de calciclastitas, mayoritariamente tempestitas calcáreas y minoritariamente turbiditas. Presentan



secuencias de depósitos someros en las cuales aparecen calizas oolíticas de plataformas marinas poco profundas. La potencia de la formación en el holoestratotipo es de 100 m. Se trata de sedimentos marinos pelágicos depositados en áreas alejadas del continente, no necesariamente profundas, durante la fase expansiva del margen continental sudibérico (Vera y Molina, 1998). Esta formación, junto con las formaciones Zegrí y Jarropa, que no aparecen en las proximidades de la zona de estudio, constituye el ciclo III, que se inicia cuando se forma la primera corteza oceánica y se puede hablar propiamente de un margen continental sudibérico (C en Fig. 2. 4).

El registro cretácico comienza con unas facies pelágicas oscuras con intercalaciones de turbiditas, esencialmente calcáreas, y olistolitos de gran tamaño, pertenecientes a la Formación Fardes (ver Fig. 2. 7), todas ellas depositadas durante el Albiense-Santonense, y hasta la base del Cretácico superior en las zonas más internas del Subbético. Esta formación también está constituida por 3 miembros que se han diferenciado por el contenido desigual de intercalaciones turbidíticas. Alcanza espesores de hasta 400 m (Vera et al., 1982). Esta formación, junto con la Carretero, de edad Cretácico inferior basal, constituye el ciclo IV, depositado en un contexto geodinámico de *rifting* de borde de margen continental (D en Fig. 2. 4).

El Cretácico superior y Paleógeno están ampliamente desarrollados hacia el sur del balneario, concretamente en los márgenes del río Fardes, en donde aparece bien desarrollada la parte inferior de la formación capas rojas (ver Fig. 2.7). El Cretácico inferior está constituido por una alternancia de margas y margocalizas con tonalidades beige, mientras que el Cretácico medio y superior lo están por margas bentoníticas verdes, con niveles de yesos y algunas intercalaciones de conglomerados, areniscas y limolitas calcáreas. Este conjunto se depositó en el contexto de un episodio de post fracturación caracterizado por la progresiva desaparición de la subsidencia tectónica a favor de la térmica (E en Fig. 2. 5).

El Paleoceno está formado por unos 50 m de una alternancia muy tableada de calizas bioclásticas y margas, cuyas capas tienen espesores inferiores a los 10 cm. Esta alternancia es característica de depósitos turbidíticos (Comas, 1978).

Los materiales del Eoceno-Oligoceno presentan una litofacies de naturaleza margosa, destacando la alternancia de margas y margocalizas grises, asociadas a depósitos hemipelágicos (Comas, 1978). Los materiales Paleógenos constituyen la totalidad del ciclo VI que comienza con el paso de un margen pasivo a otro convergente, finalizando con el inicio de la colisión continental durante el Burdigaliense. Junto a los depósitos de edad Paleocena, estos materiales constituyen el Ciclo VI (F en Fig. 2. 5).

Los materiales de los ciclos V y VI se corresponden con las denominadas capas rojas, una formación de materiales sedimentarios pelágicos depositados en áreas alejadas del continente,

no necesariamente profundas, con sustrato de corteza continental. La potencia de la formación varía normalmente entre 200 y 300 m, aunque puede llegar a alcanzar cerca de 600 m de espesor.

El Mioceno inferior está representado por los materiales que afloran al norte de los Baños de Alicún, los cuales forman la denominada Unidad Tectónica Compleja (ver Fig. 2.7), caracterizada por su intensa tectonización y por presentar materiales entremezclados procedentes de las zonas subbéticas externas. Así, esta unidad está compuesta por un apilamiento caótico de varias láminas tectónicas, incluyendo bloques kilométricos. Dichas láminas están constituidas, en su mayor parte, por materiales pertenecientes al Subbético, entre los que se reconocen margas y margocalizas pertenecientes al Cretácico y al Paleógeno. También se distinguen bloques de calizas y dolomías pertenecientes al Jurásico inferior. La estructura interna de esta unidad se caracteriza por un conjunto de superficies de fractura, con una disposición tipo “*Riedel*”, típica de las zonas de cizalla dúctil, lo que sugiere que dicha unidad está en una zona de cizalla, que estaría integrada, a su vez, entre los cabalgamientos que afectan a las zonas subbéticas externas. Esta unidad pertenece al ciclo VII (G en Fig. 2.5), que se corresponde concretamente con el periodo de colisión que tuvo lugar entre el Burdigaliense y el inicio del Mioceno superior. Los materiales depositados en este episodio pueden considerarse como sinorogénicos.

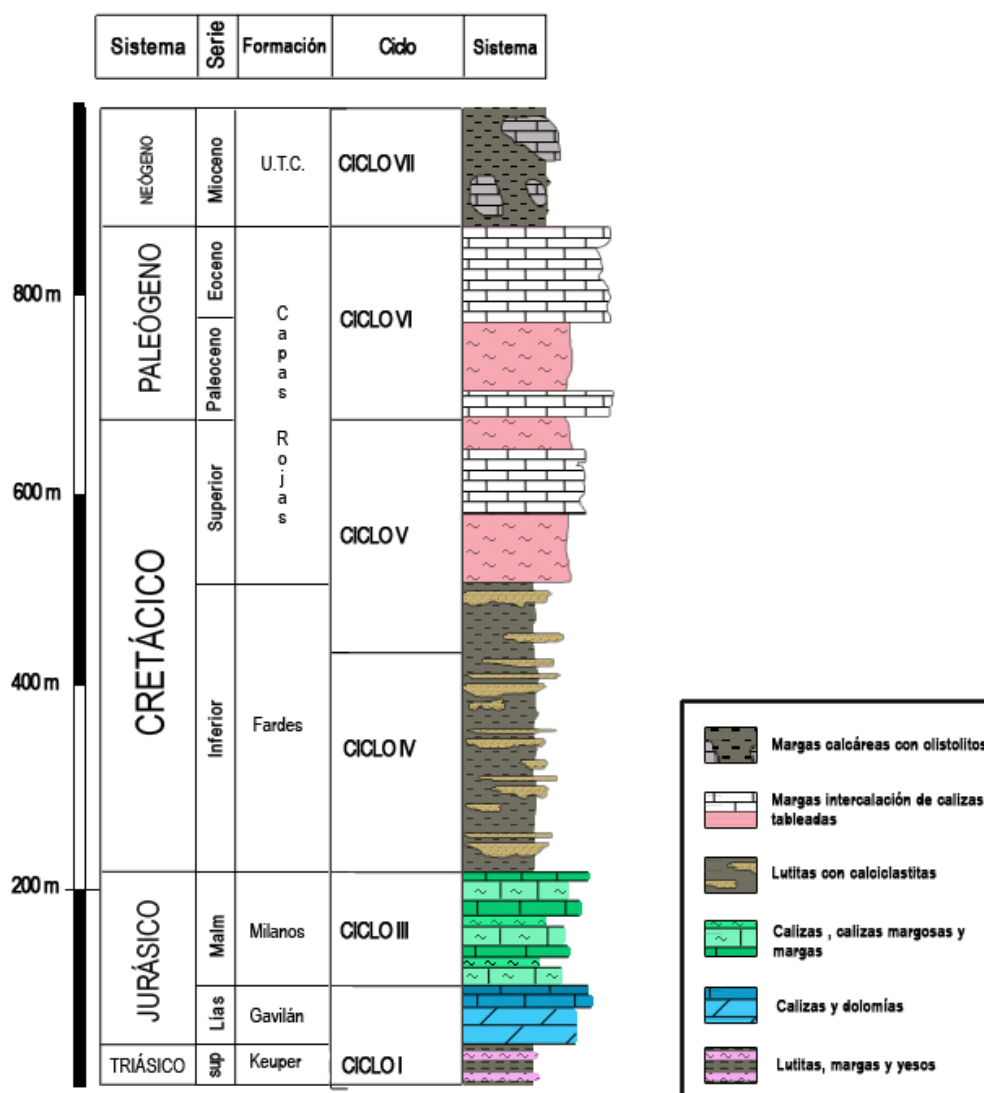


Fig. 2. 7. Columna esquemática de la serie sedimentaria de los materiales pertenecientes a las zonas externas de la Cordillera Bética (adaptada de Viseras et al., 2004)

El ciclo VIII (H en Fig. 2. 5) se corresponde con los materiales depositados durante el episodio de post-colisión. En este ciclo, la sedimentación tuvo lugar en el interior de las cuencas neógenas postorogénicas.

### c. Los Materiales Postorogénicos.

Los materiales post-orogénicos presentes en la zona son los que constituyen el relleno de la Cuenca de Guadix-Baza. De manera análoga a lo realizado en la descripción de los materiales subbéticos, el relleno de la Cuenca también puede dividirse en 6 unidades limitadas por discontinuidades mayores que se reconocen a escala en todas las cuencas postorogénicas de las cordilleras Béticas (Fernández et al., 1996) (Figs. 2. 8 y 3. 9). A modo de síntesis, se puede decir que el registro sedimentario de la Cuenca Guadix-Baza muestra dos estadios durante su evolución (Vera, 1970; Viseras et al., 2005): uno, de edad Tortoniense superior, que está

[illegible]

Unidad Inferior. Este evento sirve de límite entre las unidades I y II, esta última también de carácter marino y representada por secuencias sedimentarias poco profundas, con estratos progradantes, y típicos de una situación de nivel del mar cada vez más alto (García, 2003). Estas secuencias comprenden, de muro a techo, depósitos de cuenca pelágica, talud y plataformas o deltas con arrecifes de coral. La agrupación de estas secuencias define la zona como un cortejo sedimentario de mar alto.

El evento intratortoniense 2 marcó el inicio de la sedimentación de la unidad III, y representa una fase de deformación responsable del levantamiento de gran parte del sector central de la cordillera, lo que provocó una rápida caída del nivel del mar y una regresión forzada. Esta unidad III está formada por sedimentos marinos someros o cortejos sedimentarios de mar bajo, depositados sobre sedimentos pelágicos de la Unidad Inferior. Los sedimentos de esta unidad son deltas de tipo Gilbert, plataformas terrígenas y arrecifes, llegando a aparecer conos aluviales que representan el relictos de la sedimentación continental durante esta etapa regresiva (Viseras y Fernández, 1988; Soria et al., 1998 y 1999).

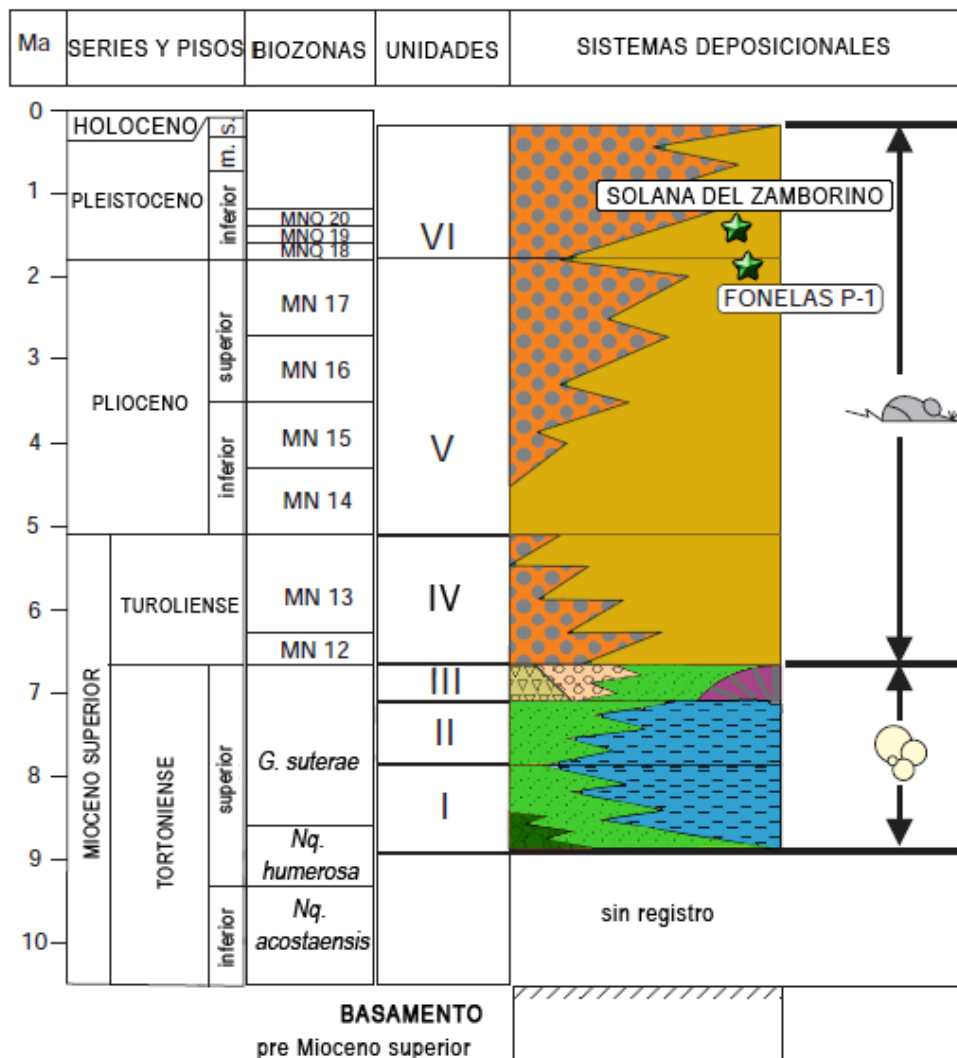
En general, los materiales de finales del Tortoniense pertenecientes a las unidades I, II y III están escasamente representados en la zona, aflorando al SO de Villanueva de las Torres y Alicún de Ortega.

La sedimentación de la unidad IV comenzó con el evento finitortoniense, el cual dio lugar a la emersión de la Cuenca. A partir de esta nueva situación, los ambientes sedimentarios predominantes fueron los abanicos aluviales que conectan distalmente con sistemas fluviales axiales y lacustres. Estos depósitos presentan una geometría progradante, con megasecuencias regresivas o de mar muy poco profundo o de nivel de mar alto.

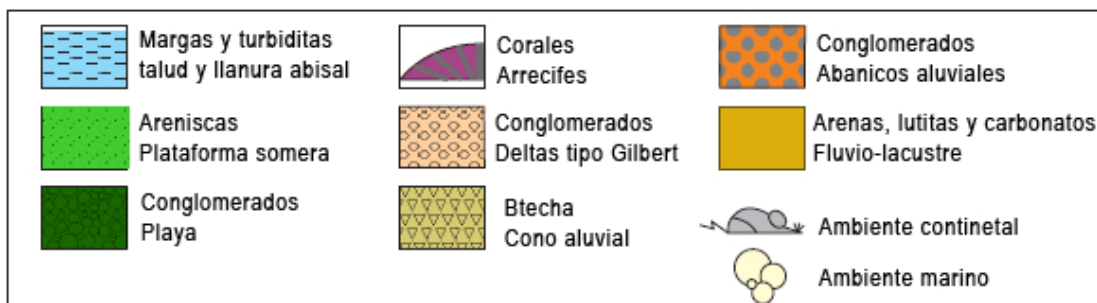
El límite Mioceno-Plioceno representa el final de la compresión que predominó durante el Mioceno terminal y el comienzo de la sedimentación de la unidad V. En la Cuenca se reconoce la existencia de un sistema de drenaje axial principal de tipo sinuoso de grano medio, y dos sistemas transversales que son alimentados desde los relieves de las zonas internas y externas, compuestos fundamentalmente por abanicos aluviales y de deltas (sistemas transversales interno y externo según Viseras y Fernández, 1989). Estos materiales se corresponden con la Formación Guadix, y pasan lateralmente a la formación lacustre de Baza, localizada en la subcuenca del mismo nombre. En el sector central de la Cuenca se desarrollaron lagos en los que tuvo lugar una sedimentación carbonatada y evaporítica (Soria et al., 1998), que constituyen las Formaciones Gorafe-Huélago.

Un cambio en el régimen tectónico, puesto de manifiesto por una disminución en la tasa de subsidencia de la Cuenca a finales del Plioceno (Viseras, 1991), dio lugar al comienzo de la sedimentación de la unidad VI, en la que el cortejo sedimentario se mantuvo muy semejante al

de la unidad precedente, incrementándose el radio de los abanicos aluviales que proceden de las zonas internas, formando sistemas trezados (Viseras y Fernández, 1994; 1995). Esta unidad abarca los términos superiores de las Formaciones Guadix, Gorafe-Huélago y Baza (Vera, 1970).



## SISTEMAS DEPOSICIONALES: LITOLOGÍAS Y MEDIOS SEDIMENTARIOS



**Fig. 2. 9.** Síntesis tectosedimentaria para la Cuenca de Guadix-Baza según Viseras et al. (2004), modificado.

Hasta este punto, el contexto sedimentario era el de una cuenca endorreica, en el que se podían distinguir 3 sistemas principales de drenaje en las unidades V y VI (Fernández et al., 1996; Viseras et al., 2006; Pla-Pueyo, 2009), que son: 1º) El sistema axial longitudinal que

drenaba la Cuenca hacia el gran lago oriental situado hacia el NE, en la vecina subcuenca de Baza, y que se correspondía, en la mayor parte de su trazado, con un ambiente fluvial meandriforme de alta sinuosidad; 2º) El sistema de drenaje transversal, en el que se diferenciaban el interno y el externo. El primero, alimentado por los relieves de las zonas internas localizados al SE, integrado por una serie de abanicos aluviales coalescentes de 10-11 km de radio y surcados por canales de baja sinuosidad. El segundo, por el contrario, estaba formado por abanicos de menores dimensiones contruidos a partir de canales rectilíneos con alta pendiente del lecho (Viseras y Fernández, 1994)

A finales del Pleistoceno se produjo un levantamiento del núcleo de la Cordillera Bética que originó un basculamiento de la Cuenca Guadix-Baza hacia el NNO. Este fenómeno causó que el sistema principal axial quedara desplazado, aproximándose a la divisoria entre la Cuenca endorreica de Guadix-Baza y la Cuenca del Guadalquivir. Con esta variación se facilitó la captura del drenaje de la Cuenca endorreica por la cercana red de drenaje del Guadalquivir. A partir de ese momento, el nuevo nivel de base se situó aproximadamente a 500 m por debajo del existente en la antigua situación endorreica (Calvache y Viseras, 1995), dejando a los sedimentos depositados desde el Mioceno superior en una situación de inestabilidad derivada del encajamiento de la red fluvial y del inicio de la situación actual, en la que los procesos erosivos son los dominantes en la Cuenca, así como los responsables de la morfología en tierras malas (*badlands*) típica de la zona (Fig. 2.10).



**Fig. 2. 10.** Panorámica general del barranco de Gor, en la que se observa la superficie de glacis, así como la típica morfología en tierras malas (*badlands*) de la Cuenca Guadix-Baza.

Uno de los puntos más discutidos de la evolución cuaternaria de la Cuenca es la edad de dicha transición endorreica-exorreica. Algunos autores han propuesto como edad máxima para esta transición el Pleistoceno medio a superior, tomando como referencia el yacimiento arqueológico de la Solana del Zamborino (100 ka) (Botella et al., 1985). A cerca de este punto conviene señalar que el estudio reciente de Scott y Gubert (2009) dató el yacimiento en 750 ka mediante paleomagnetismo.



Otros autores (Ortiz et al., 2006; Scott et al., 2007) propusieron diferentes edades para los sedimentos más recientes de la etapa endorreica: 280 ka, mediante radio de racemización de aminoácidos en ostrácodos, y 450 ka, basado en magnetoestratigrafía, respectivamente.

Una aproximación a estos problemas se podría hacer datando aquellos depósitos de la Cuenca que fueran claramente posteriores a la captura de la red de drenaje. De esa manera se obtendría una edad mínima para la transición que afectó a la Cuenca al pasar de un régimen endorreico a otro exorreico y claramente erosivo. Estos materiales serían precisamente los depósitos de travertinos ligados al manantial termal de Alicún de las Torres. Esta aproximación no pasó inadvertida por Díaz Hernández y Juliá (2006), quienes realizaron las primeras dataciones de dichos travertinos, obteniendo una edad máxima superior a los 200 ka.

Los depósitos cuaternarios están constituidos fundamentalmente por materiales aluviales de los ríos Fardes, Gor y los barrancos afluentes, así como por el desarrollo de abundantes calcretas, las cuales se encuentran bien definidas por Azañón et al., (2006). En estos depósitos se incluyen los travertinos asociados al manantial de Alicún de las Torres, los cuales están rodeados por las tierras malas desarrolladas en los materiales de relleno de la Cuenca Guadix-Baza. Están dispuestos discordantemente sobre los materiales cretácicos y paleocenos descritos anteriormente. A lo largo y ancho del contacto entre estos materiales es frecuente encontrar depósitos de conglomerados poligénicos, fuertemente cementados, así como niveles arenosos con estructuras típicas de terrazas fluviales.

#### *d. Descripción de los Travertinos Cuaternarios*

La formación de los travertinos está relacionada con los procesos de escape de CO<sub>2</sub> que tienen lugar en los manantiales termales del balneario, formando tres unidades que se superponen parcialmente (Díaz Hernández et al., 2000 y 2006). Estas son: la Unidad Inferior, Intermedia y Superior.

En la cartografía de la formación de travertinos se han diferenciado estas 3 unidades independientes y se han determinado sus límites laterales y la relación existente entre éstas y las formaciones geológicas subyacentes (Fig. 2. 11). Además, se han determinado los espesores de cada unidad, se han establecido las relaciones entre ellas, y se han descrito las principales estructuras a escala de afloramiento.

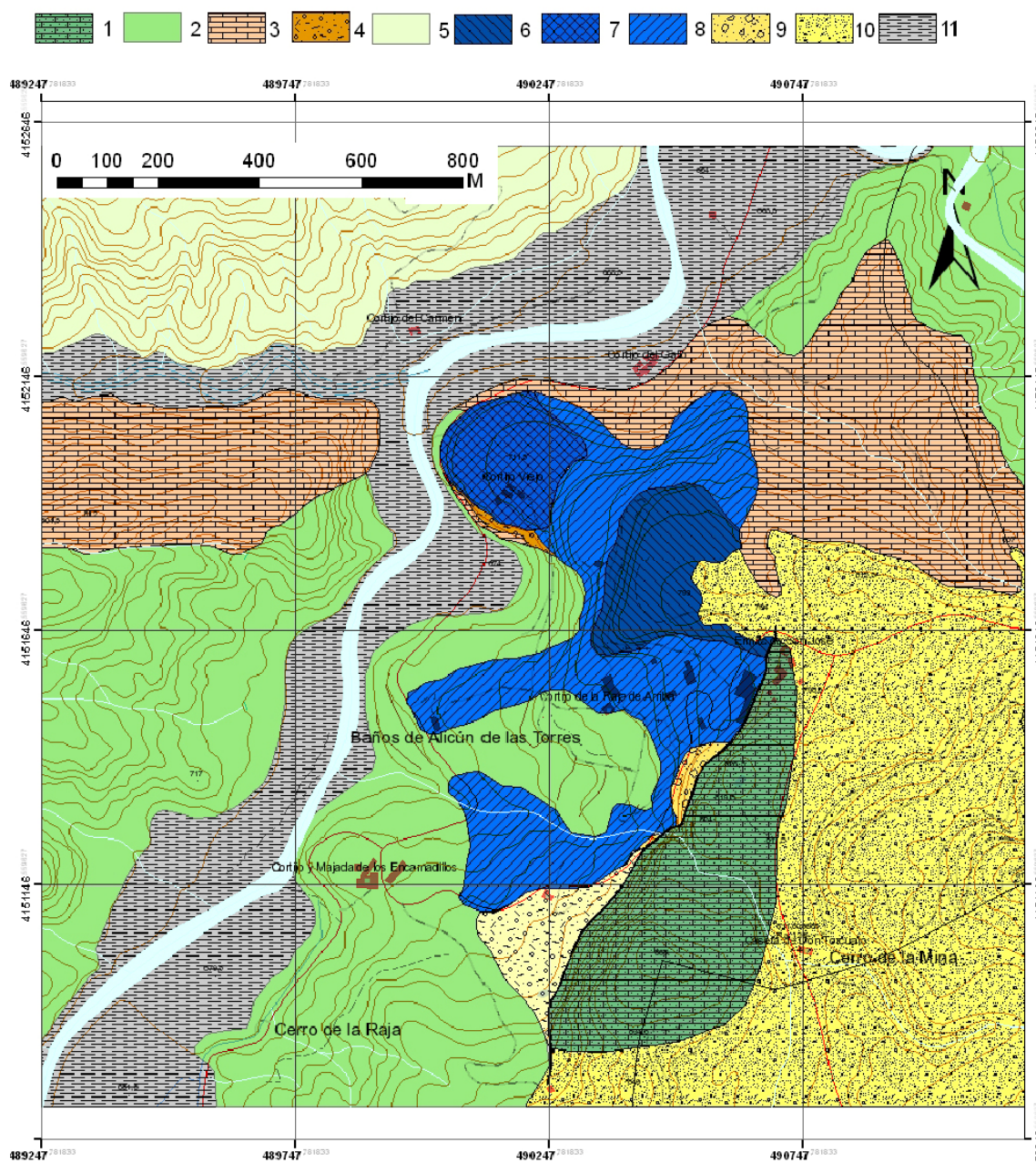
*La Unidad Inferior* tiene aproximadamente 40m de espesor y está en discordancia angular y erosiva sobre el sustrato finicretácico. Consistente en varios cuerpos sigmoidales que se solapan hacia el río Fardes y que son característicos de depósitos progradantes con morfología tipo presa y cascada (Pentecost, 2005).



*La Unidad Intermedia* se dispone parcialmente sobre la plataforma inferior y sobre el sustrato cretácico-paleoceno. Su espesor total es similar al de la plataforma inferior y destaca la existencia de numerosas tobas calcáreas.

*La Unidad Superior* es la más potente y alcanza aproximadamente 60 m de espesor. Se pone en contacto directo con el sustrato Subbético y está estructurada en 3 estratos compactos y masivos, de espesor decreciente hacia el techo, que progradan a morfologías *cascade* hacia el valle.

### Leyenda



**Fig. 2. 11.** Mapa geológico de la formación de travertinos. 1. Calizas liásicas; 2. Margas rosadas del Cretácico; 3. Margas y calizas lacustres del Paleoceno-Eoceno; 4. Conglomerados; 5. Unidad tectónica compleja; 6. Unidad superior de travertinos; 7. Unidad inferior de travertinos; 8. Unidad intermedia de travertinos; 9. Brecha de falla; 10. Areniscas, arcillas y conglomerados del Cuaternario; 11. Arcillas y limos fluviales cuaternarios (Prado et al., 2010).

Es importante destacar la relación espacial existente entre estas tres unidades. Así, las unidades Inferior e Intermedia se encuentran en contacto, concretamente ésta última se dispone, al menos parcialmente, sobre la Inferior, por lo que es posible estimar la cronología relativa entre ambas. Sin embargo la Unidad Superior se dispone directamente sobre el substrato subbético, no encontrándose en ningún punto una relación espacial directa con las otras unidades, hecho que dificulta la datación relativa de esta última unidad.

Como ya se ha comentado en la introducción, el estudio de estos travertinos son parte del objetivo principal de esta investigación, tanto por ser el resultado más evidente del escape natural de CO<sub>2</sub> en forma de DIC (análogo natural de escape de C), como por constituir un registro privilegiado para realizar estudios paleoclimatológicos, ya que abarca la historia geológica de la zona durante más de 200.000 años.

## **2. 2. HIDROGEOLOGÍA**

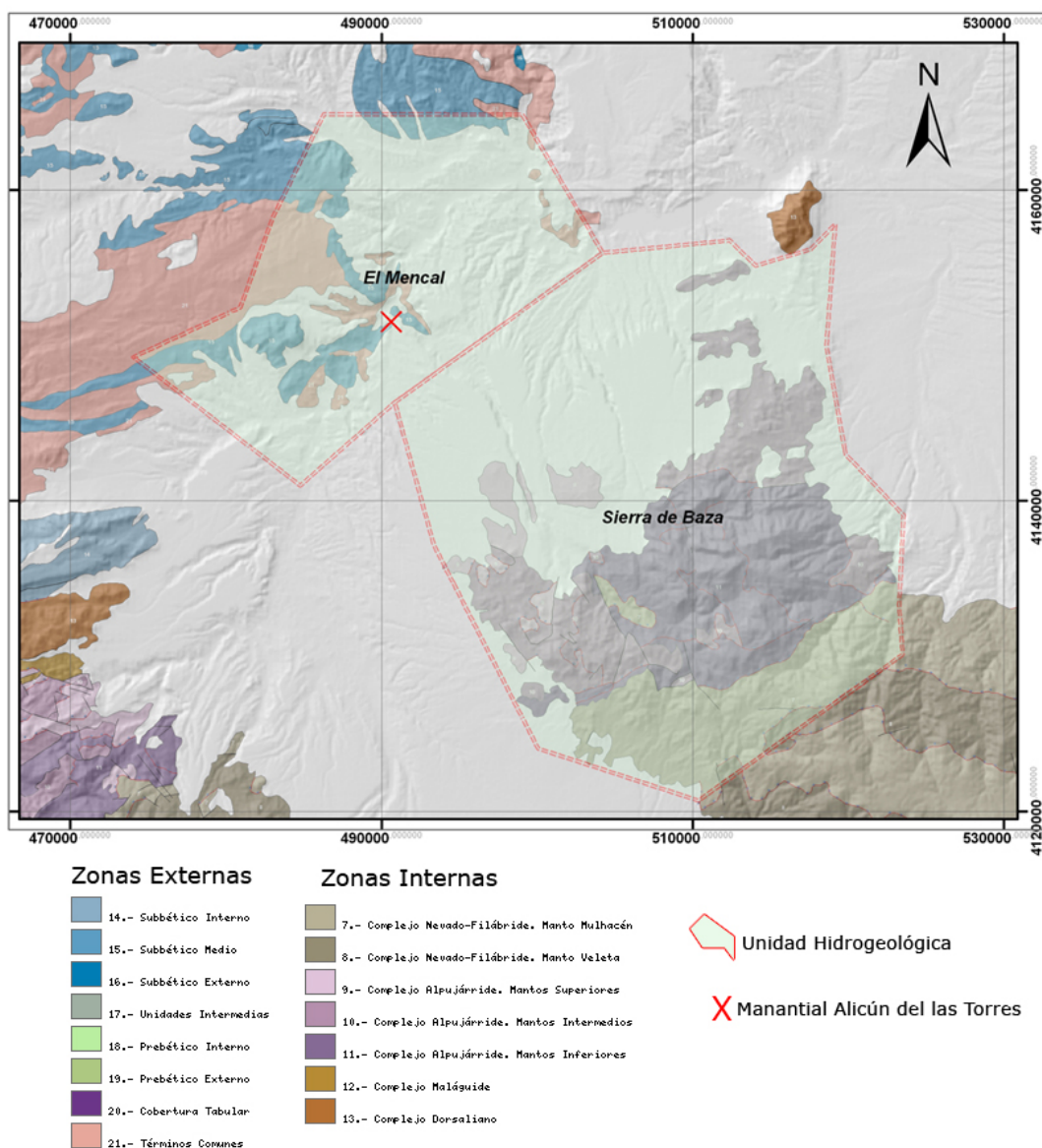
El hecho de que el manantial termal de Alicún de las Torres sea el responsable del depósito de la formación de travertinos objeto de estudio de este trabajo, conlleva necesariamente contextualizar hidrogeológicamente dicho manantial, con el fin de dar una idea aproximada, junto con el estudio hidroquímico, hidrogeoquímico e isotópico de las aguas del manantial y de su entorno, que se explica en el siguiente capítulo, del origen de las aguas termales de dicho manantial y de su funcionamiento.

En la zona de estudio se han distinguido dos Unidades Hidrogeológicas que son: la de la Sierra de Baza, localizada hacia el sur, y la de El Mencil, situada hacia el norte (CHG, 1994; DGOH-IGME, 1993 a y b) (Fig. 2. 11).

### **2. 2. 1. Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza**

La Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza está situada en la zona oriental de la provincia de Granada, más concretamente en el sector sur de la Cuenca del Guadiana Menor. En ella están representados fundamentalmente los materiales triásicos del Complejo Alpujárride y, en menor medida y hacia el sur, los del Complejo Nevado-Filábride, los cuales ocupan una extensión total aproximada de 272 km<sup>2</sup>. Los materiales post-orogénicos detríticos de la Cuenca de Guadix-Baza limitan la Unidad Hidrogeológica excepto por la parte meridional, en la que el límite lo establecen los esquistos del Complejo Nevado-Filábride.

Dentro de esta Unidad Hidrogeológica se han diferenciado 3 acuíferos: i) el carbonático alpujárride (ACA); ii) el carbonático nevado-filábride (ACNF); y iii) el detrítico miopliocuaternalio (BMP) (Fernández-Chacón, 2009).



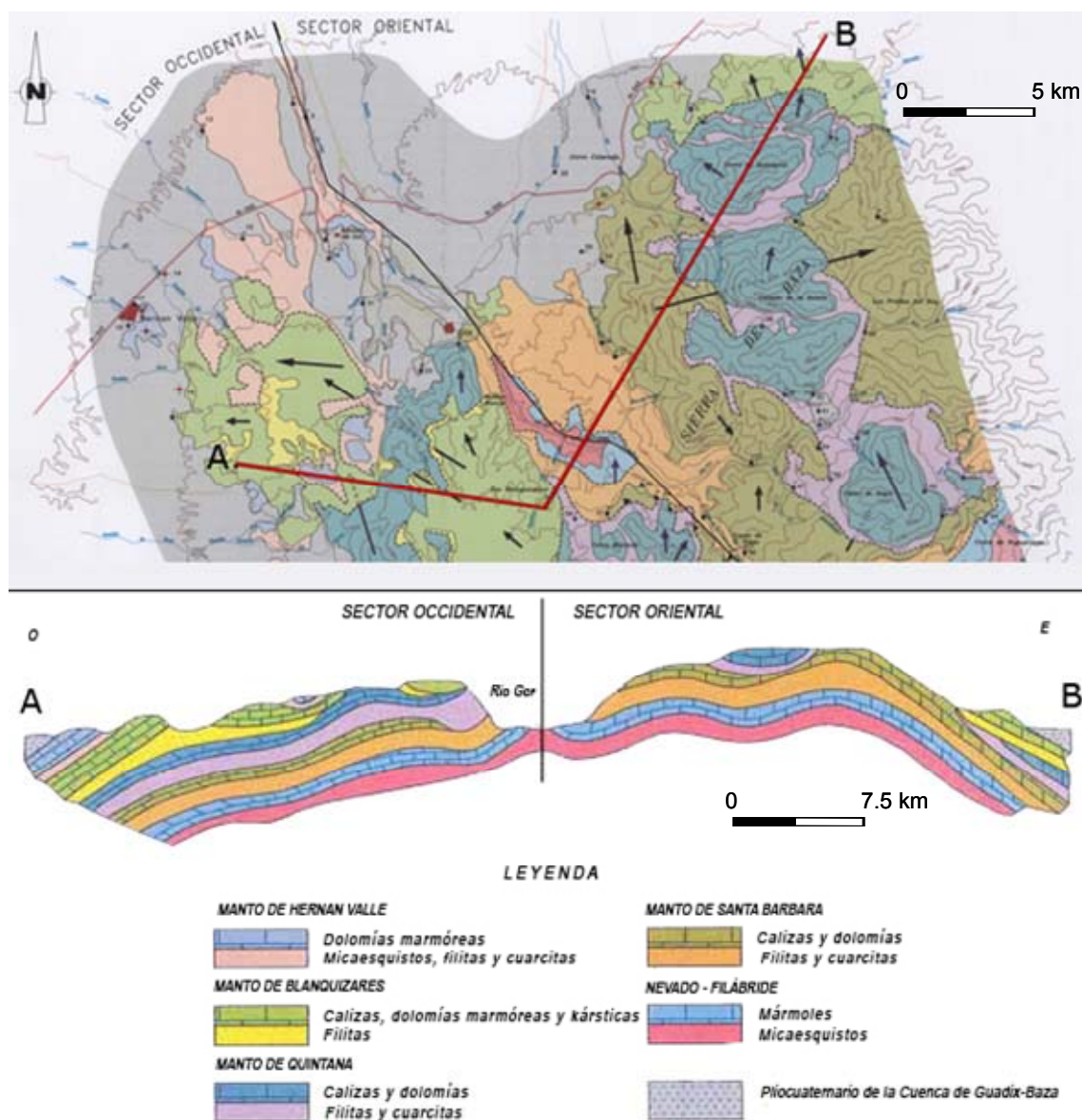
**Fig. 2. 12.** Esquema de la situación geológica de las Unidades Hidrogeológicas existentes en la zona de estudio con la localización del manantial termal de Alicún de las Torres

El acuífero principal es el que está constituido por los tramos carbonáticos del Trías medio-superior de los cuatro mantos alpujárrides definidos en el apartado anterior. Estos materiales tienen una permeabilidad muy alta debida a la fracturación y fisuración de los materiales carbonáticos, así como por los huecos de disolución. Estos tramos carbonáticos están desconectados entre sí por las formaciones metapelíticas subyacentes, característica que es común a los cuatro mantos. Considerando todo el conjunto, el substrato impermeable del acuífero carbonático alpujárride está constituido por los esquistos del Complejo Nevado-Filábride.

Desde el punto de vista hidrogeológico, en la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza se han diferenciado dos sectores que se corresponden con los flancos oriental y occidental de una antifforma separados por los materiales esquistosos nevado-filábrides que afloran en el núcleo



de dicha estructura (Fig. 2.12). La dirección principal de dicha antiforma es NNO-SSE, lo que ha permitido que las aguas fluyan, en el sector occidental, hacia el norte y el oeste y, en el oriental, hacia el norte y este (ver Fig. 2.12)



**Fig. 2.13.** Mapa geológico y sección vertical esquemática de las unidades alpujárrides existentes en la Sierra de Baza. Las flechas representan las direcciones principales de flujo subterráneo (ITGE, 1996a modificado)

En el sector occidental de la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza afloran principalmente los materiales de los mantos de Quintana, Blanquizares y Hernán Valle, así como un pequeño afloramiento del manto de Santa Bárbara, que se localiza concretamente en su extremo suroriental. Por lo tanto, dada la situación y características estructurales de los materiales representados en este sector (ver Fig. 2.12), las descargas de las aguas subterráneas se producen fundamentalmente hacia el acuífero detrítico miopliocuaternalio (Junta de Andalucía-ITGE, 2000)

En el sector oriental afloran fundamentalmente materiales de los mantos de Santa Bárbara y Quintana, mientras que, en su borde meridional, aflora una franja de materiales marmóreos nevado-filábrides y, en sus extremos oriental y septentrional, materiales permeables de los mantos de Blanquizaes y Santa Bárbara, los cuales se extienden ampliamente fuera del área de estudio. Las descargas de este sector se producen hacia el acuífero detrítico miopliocuaternario en la zona septentrional a través del manto de Blanquizaes, y hacia el acuífero miopliocuaternario de Baza-Caniles, localizado en la zona oriental, a través de los mantos de Blanquizaes y Santa Bárbara.

La alimentación de ambos sectores proviene directamente de la precipitación directa de las aguas de lluvia sobre los afloramientos permeables y por la infiltración de la escorrentía que se genera en las zonas impermeables. El total de la recarga anual de esta Unidad Hidrogeológica es de aproximadamente 50 hm<sup>3</sup>. Las descargas principales se producen directamente los sectores septentrional y oriental, que son del orden de 19 hm<sup>3</sup>/año, así como hacia el acuífero miopliocuaternario mediante descargas ocultas, que son también del orden de 19hm<sup>3</sup>/año (Fernández-Chacón, 2009).

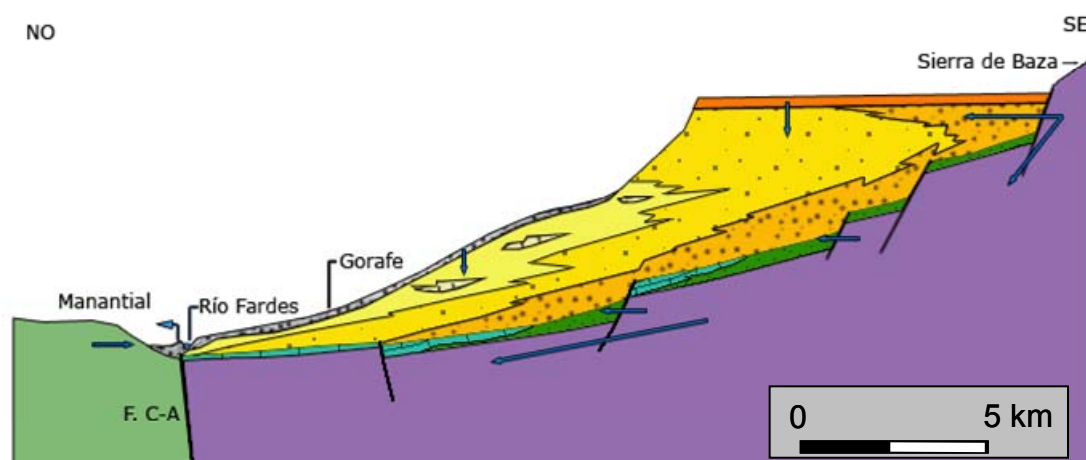
Los materiales detríticos del relleno de la Cuenca de Guadix-Baza se disponen discordantemente sobre los materiales alpujárrides, lo que impide conocer con exactitud la extensión de estos últimos. Los límites oriental y occidental se encuentran bastante verticalizados, aunque sin embargo en la zona norte aparecen afloramientos calcáreos alpujárrides aislados entre los materiales detríticos, lo que indica que este límite es muy tendido. Por ello, el desarrollo subterráneo del acuífero hacia el norte es muy acusado, por lo que no se descarta que el manantial de Alicún de las Torres pueda constituir una descarga de este acuífero (ITGE, 1996a y b).

El segundo acuífero en importancia es el acuífero detrítico miopliocuaternario (Fig. 2. 13) (CHG-IGME, 2001a), el cual comprende los materiales post-orogénicos de relleno de la Cuenca de Guadix-Baza. Está constituido por conglomerados y calcarenitas marinas del Mioceno medio-superior (Ciclo I y II), por los materiales detríticos de la Formación Guadix, de edad Mioceno superior-Pleistoceno (Ciclos IV y V), y por los niveles de colmatación, glaciares y derrubios del Cuaternario.

Todos estos materiales se encuentran conectados entre sí con el acuífero carbonático alpujárride. Su porosidad es variable, aunque, en general, es media-alta. El sustrato del acuífero lo constituyen, hacia el sureste, las margas y limos miocenos de la Unidad Inferior de la Cuenca de Guadix-Baza y, en el resto de las zonas, los niveles arcillosos, margosos y yesíferos de la Formación Gorafe-Huélago. Este acuífero se caracteriza además por la recarga adicional que recibe y que procede de las descargas ocultas del acuífero carbonático alpujárride de la Sierra de Baza.

El último acuífero en la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza está constituido por los mármoles del Complejo Nevado-Filábride, los cuales afloran al sur del acuífero alpujárride, justo en el límite meridional de la Unidad Hidrogeológica. El sustrato impermeable de dicho acuífero está formado por los materiales esquistosos de la base del Complejo Nevado-Filábride.

En la Fig. 2.14 aparece representado un corte hidrogeológico esquemático donde se identifican los principales acuíferos de la Unidad así como los aportes y descargas que tienen lugar entre ellos.



LEYENDA	LITOLOGIAS (Formación)	PERMEABILIDAD	DENOMINACIÓN
	Conglomerados	Variable	Acuífero cuaternario
	Carbonatos y yesos		
	Margas y limos (F. Gorafe-Huélago)	Variable; Media-Alta	A. miopliocuaternalio
	Calcarenitas y areniscas		
	Conglomerados (F. Guadix)		
	Margas, carbonatos y calcarenitas		
	Carbonatos subbéticos	Alta por karstificación	Acuífero Subbético
	Mármoles y metapelitas alpujárrides	Alta por karstificación	Acuífero alpujárride
	Dirección ppal. de flujo		
F. C-A	Falla Cádiz-Alicante		

Fig. 2. 14. Corte hidrogeológico esquemático de la zona de estudio a lo largo del Río Gor

### **2. 2. 2. Unidad Hidrogeológica de La Sierra de El Mencal**

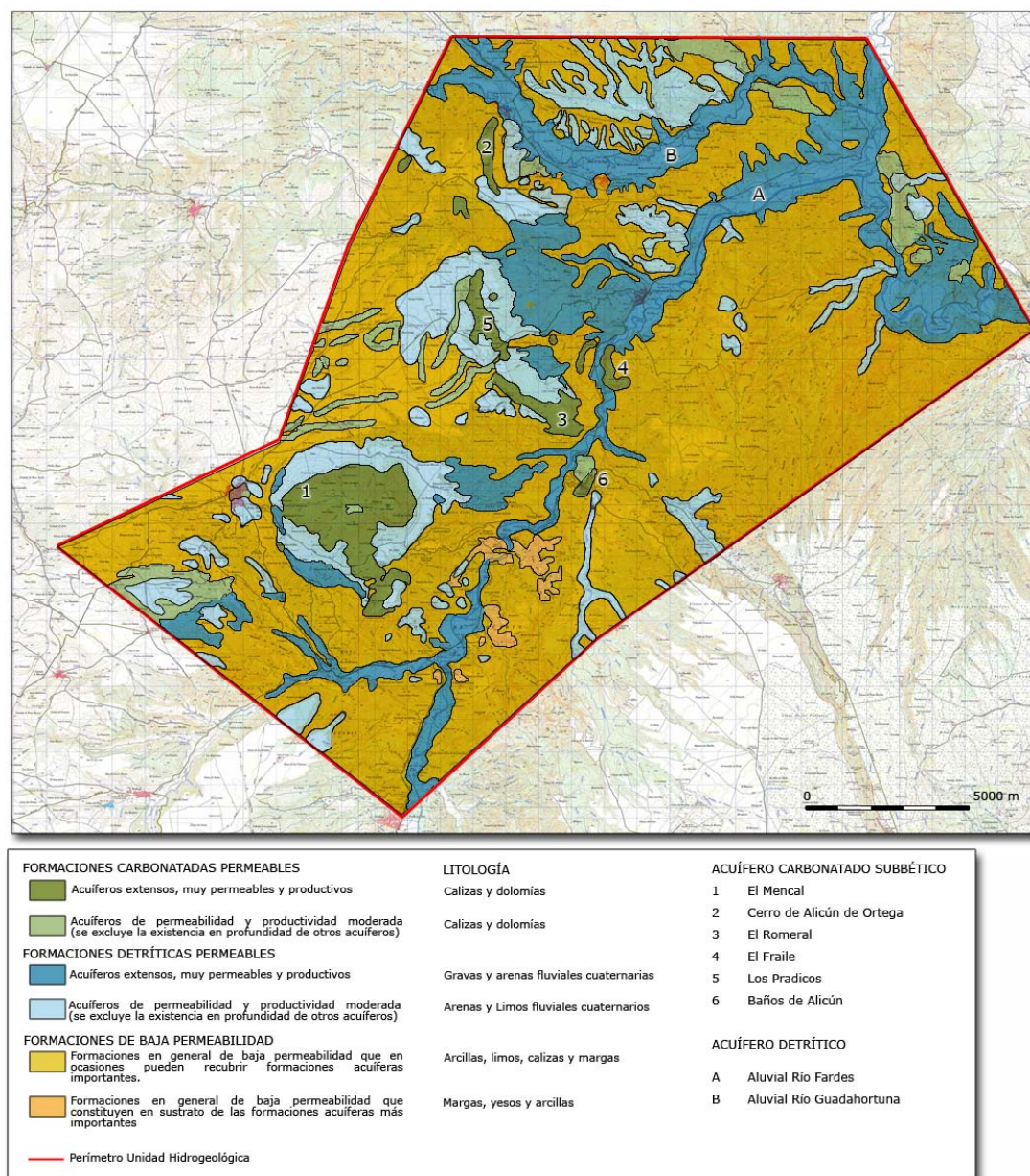
La Unidad Hidrogeológica El Mencal está situada en la zona norte de la provincia de Granada, en el límite noroccidental de la zona de estudio (ver Fig. 2. 11). Geológicamente se enmarca en la zona de contacto entre el dominio Subbético y los materiales postorogénicos que rellenan la depresión de Guadix. Su extensión es de aproximadamente 374 km<sup>2</sup>.

Esta Unidad Hidrogeológica está constituida fundamentalmente por los afloramientos de los materiales pertenecientes al Subbético medio existentes en la zona, cuyas edades están comprendidas entre el Triásico y el Oligoceno. Sobre estos materiales y discordantes con ellos se encuentran otros cuyas edades están comprendidas entre el Mioceno y la actualidad, y que se corresponden con los sedimentos de relleno de la Cuenca de Guadix-Baza.

En la Unidad hidrogeológica afloran materiales de características hidrogeológicas muy diferentes, de manera que algunos de ellos son totalmente impermeables o con muy baja permeabilidad, como son los conjuntos margosos triásicos, cretácicos, eocenos y los tramos menos detríticos del Oligoceno, Mioceno y Plioceno-Pleistoceno; mientras que otros tienen permeabilidades altas o muy altas, como son los materiales carbonáticos jurásicos, los conglomerados plio-pleistocenos, y los depósitos detrítico aluviales cuaternarios de los ríos Fardes y Guadahortuna.

En función de la naturaleza de los materiales que constituyen la Unidad Hidrogeológica se han diferenciado dos tipos de acuíferos: el carbonático subbético y el detrítico (CHG-IGME, 2001b) (Fig. 2.14)





**Fig. 2. 15.** Mapa hidrogeológico de la unidad hidrogeológica El Mencil, en el que están representados los dos tipos de acuíferos (IGME-CHG 2001b)

El acuífero carbonático subbético está constituido por pequeños afloramientos dispersos de rocas carbonáticas jurásicas que totalizan 17 km<sup>2</sup> de superficie permeable (ver Fig. 2.14). Su sustrato impermeable está formado por los materiales arcillosos y yesíferos del Triásico y los límites de estos afloramientos carbonáticos son principalmente de carácter tectónico, aunque en la mayoría de los casos están cubiertos por los materiales postorogénicos. La inexistencia de puntos de descarga significativos indica un cierto enraizamiento en profundidad de las calizas hacia el este (ITGE, 1996a y b).

En total se han identificado 6 afloramientos de rocas carbonáticas jurásicas, los cuales dan lugar a otras tantas subunidades hidrogeológicas:



a) **La subunidad de El Mencal** (CHG-ITGE, 1993), que se ubica al suroeste de la Unidad Hidrogeológica del mismo nombre y que tiene una superficie de casi 9 km<sup>2</sup> y 300 m de espesor, es la subunidad hidrogeológica subterránea más importante. Se encuentra constituida por una estructura en forma de domo, rodeada por completo por materiales terciarios y cuaternarios de permeabilidad variada.

b) **La subunidad del Cerro de Alicún** (IGME, 1983) está localizada al noroeste de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal, ocupa una extensión aproximada de 1.2 km<sup>2</sup> y tiene una potencia superior a los 200 metros. La base impermeable está constituida por materiales margo-arcillosos del Triásico y por materiales margosos jurásicos y cretácicos del Subbético Medio. Sus límites occidental y meridional están sellados por estos mismos materiales, mientras que su límite oriental lo está por materiales miocenos. Hacia el norte, existen acumulaciones de pie de monte, permeables, que se encuentran en contacto directo con esta subunidad.

c) **La subunidad de El Romeral** (IGME, 1984) es por su extensión (3.5 km<sup>2</sup>) la segunda subunidad en importancia. Se localiza en la zona central de la Unidad Hidrogeológica, concretamente al norte del balneario de Alicún de Las Torres. Está constituida por un paquete de calizas subbéticas y aislada, por su base, por margas y arcillas triásicas, y por margas y margocalizas eocenas, ambas netamente impermeables.

d) **La subunidad de la Peña del Fraile** (IGME, 1984) es un afloramiento de calizas de 0.6 km<sup>2</sup> de extensión, localizado al noreste de la subunidad de El Romeral, y que está impermeabilizado, por su base, por margas triásicas y eocenas. Se trata de un cierre periclinal de un anticlinal que probablemente tenga su continuación en el Cerro de El Romeral y cuya conformación correspondería a la parte alta del pliegue, en la que faltarían los flancos. El flanco norte de la Peña del Fraile presenta un fuerte buzamiento, pudiendo llegar a ser vertical. Sin embargo, el flanco sur tiene buzamientos del orden de los 45°

e) **La subunidad del Cerro de los Pradicos** (CHG-ITGE, 1993). Se encuentra al norte de la Subunidad del Romeral, con una morfología semejante, aunque independizada de ésta. Su superficie es de unos 2.4 km<sup>2</sup>.

f) **La subunidad de los Baños de Alicún** (IGME, 1984) Está situada en la zona del balneario y es, en cuanto a extensión, la menor de las subunidades presentes en la Unidad Hidrogeológica de El Mencal. La estructura de la subunidad es la de un anticlinal de dirección E-O, con flancos inclinados suavemente. Presenta una morfología ligeramente alargada, y está limitada, al oeste, por fracturas que dan lugar a varios manantiales termales que, en su conjunto, dan un caudal de más de 80 L/s. Hacia el Este se oculta bajo los depósitos arcillosos y calizas lacustres. Esta estructura está muy relacionada con el sistema de fallas Cádiz-Alicante.

El comportamiento hidrogeológico de esta Unidad Hidrogeológica de El Mencal presenta una alimentación y drenaje que depende del tipo de acuífero y de la subunidad considerada. Así, en la subunidad de el Cerro de Alicún, la recarga procede exclusivamente de las precipitaciones de agua de lluvia sobre materiales permeables y de la escorrentía generada en las zonas impermeables, mientras que el drenaje consiste en los manantiales existentes en el borde norte que tienen un caudal de 4 L/s. En el caso de las subunidades de El Mencal y de El Cerro de los Pradicos, el drenaje se produce casi exclusivamente por bombeo. En la subunidad de los Baños de Alicún la alimentación se produce por infiltración del agua de lluvia, junto a la del agua de escorrentía procedente de los materiales impermeables que limitan la subunidad, a los que habría que sumarles las descargas ocultas procedentes de la Unidad de Sierra de Baza. Las descargas se producen por los manantiales termales existentes en el límite noroeste.

El segundo acuífero existente en la Unidad Hidrogeológica de El Mencal es el constituido por los 25 km<sup>2</sup> de afloramientos detríticos aluviales cuaternarios de los Ríos Fardes (14 km<sup>2</sup>) y Guadahortuna (11 km<sup>2</sup>) (ver Fig. 2. 4). En general, se trata de los depósitos de las terrazas aluviales de ambos ríos y sus afluentes, y litológicamente están constituidos por arcillas, limos y gravas, con predominio de las facies gruesas. La permeabilidad de estos acuíferos es, por tanto, muy alta. El sustrato impermeable lo constituyen los paquetes impermeables pertenecientes al dominio subbético, margas y calizas fundamentalmente.

En estas subunidades, la alimentación procede de la infiltración de la lluvia, de la escorrentía superficial de las laderas limítrofes, de los retornos de regadíos, de las aguas residuales y, en el aluvial del río Fardes, además, de los aportes de los arroyos tributarios, así como por los aportes de las subunidades acuíferas carbonáticas como son la de El Romeral, La Peña del Fraile y Los Baños de Alicún. Las descargas de las dos subunidades acuíferas se producen por bombeos y por drenaje subterráneo del propio aluvial (Fernández-Chacón, 2009)



## 2. 3. REFERENCIAS

- Acosta, P.; García Hernández, M. (1988) Las facies de plataforma carbonatada del Jurásico inferior y medio en la Sierra de Cazorla (zona prebética), *Geogaceta*, 5, 39-40
- Aldaya, F.; García-Dueñas, V.; Navarro-Vilá, F. (1979) Los mantos alpujárrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides. *Acta Geol. Hisp*, 14, 154-166
- Alfaro, P.; Delgado, J.; Sanz de Galdeano, C.; Galindo-Zaldívar, J.; García-Tortosa, F. J.; López-Garrido, A.C.; López-Casado, C.; Marín-Lechado, C.; Gil, A.; Borque, M. J. (2008) The Baza Fault: a major active extensional fault in the central Betic Cordillera (south Spain). *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch)*, 97, 1353-1365.
- Azañón, J. M.; Galindo-Zaldívar, J.; García-Dueñas, V.; Jabaloy, A. (2002) En: Alpine tectonics II: Betic cordillera and Balearic Islands. The Geology of Spain (W. Gibbons y T. Moreno, eds.). Geol. Soc. (London), 401-416
- Azañón, J.M.; Tuccimei, P.; Azor, A.; Sánchez-Almazo, I.; Alonso-Zarza, A.; Soligo, M.; Pérez-Peña, J.V.; (2006) Calcrete features and age estimates from U/Th dating: implications for the analysis of Quaternary erosion rates in the northern limb of the Sierra Nevada range (Betic Cordillera, southeast Spain). In: Alonso-Zarza, A., Tanner, L.H. (Eds.), *Paleoenvironmental Records and Applications of Calcretes and Palustrine Carbonates: Geological Society of America Special Paper*, vol. 416, pp. 223-23
- Balanyá, J.C.; García Dueñas, V.; Azañón, J. M.; Sánchez Gómez, M. (1997) Alternating contractional and extensional events in the alpujarride nappes of the Alborán domain (Betics, Gibraltar arc), *Tectonics*, 16, 2, 226-238
- Botella, M.; Martínez, C.; Cárdenas, F. J. (1985) Las industrias paleolíticas de la Cueva Horá (Darro, Granada). *Antropología y Paleoecología Humana*, 1, 59-74.
- Calvache, M. L.; Viseras, C. (1995) Consecuencias geomorfológicas derivadas de un proceso de captura fluvial. *Geogaceta*, 18, 93-96
- CHG, (1994) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas: 01, 08, 13, 22,23, 24, 25, 26, 27, 38, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 60, 61, 62 y 63 en la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 (El Mencil).
- CHG-IGME, (2001a) Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- CHG-IGME, (2001b) Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.13 El Mencil.
- CHG-ITGE, (1993) Propuesta de normas de explotación de las unidades hidrogeológicas afectadas por el decreto 73511971. Cuencas del Guadalquivir y Barbate. Convenio de asistencia técnica entre la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y el Instituto Tecnológico Geominero de España. 1992-1995.
- Comas, M. C. (1978) Sobre la geología de los Montes orientales: sedimentación y evolución paleogeográfica desde el Jurásico hasta el Mioceno inferior (Zona Subbética, Andalucía) Tesis Doctoral, Univ. País Vasco, 323 pp.
- Crespo-Blanc, A.; García-Dueñas, V.; Orozco, M. (1993) Systemes en extension dans la chaîne bétique centrale: que reste-t-il de la structure en nappes du complexe alpujarride? *R. Acad. Sci. Paris*, 317, 971-977.
- De Jong, K.; Bakker, H.E. (1991) The Mulhacen and Alpujarride complex in the eastern Sierra de los Filabres, SE Spain: *lithostratigraphy*, *Geol. Mijnb*, 70, 93-103.
- Delgado, F. (1978) Los Alpujárrides en Sierra de Baza (Cordilleras Béticas, España). Tesis Doctoral, Univ. Granada, 483 pp.

- Delgado, F.; Gómez-Prieto, J. A.; Martín-García, L. (1980) Mapa Geológico de España, hoja 994 (Baza). IGME, memoria de 53 pp.
- DGOH-IGME, (1993a) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- DGOH-IGME, (1993b) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 El Mencal.
- Díaz-Hernández, J. L.; Juliá, R. (2006) Geochronological position of badlands and geomorphological patterns in the Guadix–Baza basin (SE Spain) *Quaternary Research* 65, 467–477.
- Díaz-Hernández, J. L.; Martín, M.; Juliá, R. (2000) Depósitos travertínicos de Alicún (Depresión de Guadix, Granada, SE de España) *Geogaceta* 28, 97–100.
- Estevez, A.; Rodríguez Fernández, J.; Sanz de Galdeano, C.; Vera, J.A. (1982) Evidencia de una fase compresiva de edad tortoniense en el sector central de las cordilleras Béticas, *Estudios geológicos*, 38, 1-2, 55-060, 6 pp.
- Fernández Chacón, F. (2009) Contribución al Conocimiento Hidrogeológico de una Depresión Interna en Clima Mediterráneo Semiárido (Cabecera del Guadiana Menor, Cordillera Bética) Tesis doctoral. Universidad de Granada-IGME. 387 pp.
- Fernández, J.; Soria, J. M.; Viseras, C. (1996) Stratigraphic architecture of the Neogene basins in the central sector of the Betic Cordillera (Spain): tectonic control and base level changes. In: Friend, P.F.; Dabrio, C.J. (Eds.), *Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics*. Cambridge University Press, Cambridge, 353–365.
- García, F. (2003) Modelos de sedimentación deltáica en las Cuencas Neógenas de la Cordillera Bética (sectores central y oriental). Tesis Doctoral. Univ. Granada, 333 pp.
- García-Tortosa, F. J.; Alfaro, P.; Galindo-Zaldívar, J.; Gibert, L.; López-Garrido, A.C.; Sanz de Galdeano, C.; Ureña, M. (2008). Geomorphologic evidence of the active Baza Fault (Betic Cordillera, South Spain) *Geomorphology*, 97, 374–391.
- Gómez-Pugnaire, M.T.; Braga, J.C.; Martín, J.M.; Sassi, F.P.; Moro, A. (2000) Regional implications of a Palaeozoic age for the Nevado-Filábride cover of the Betic Cordillera, Spain. *Schw. Min. Petrog. Mitt*, 80, 45-52.
- Haq, B.U.; Hardenbol, J.; Vail, P.R. (1987) Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science*, 235, 1156-1167.
- IGME, (1983) Proyecto para la realización de estudios hidrogeológicos locales en la Cuenca del Guadalquivir y Baja del Guadiana. Abastecimiento a Villanueva de las Torres (Granada).
- IGME, (1984) Convenio marca de colaboración Exima. Diputación Provincial de Granada - Instituto Geológico y Minero de España. Programa 1.983. Informe final del sondeo de abastecimiento a Alicún de Ortega (Granada).
- IGME, (1988) Estudio hidrogeológico para la mejora de los riegos de la Hoya de Baza (Granada). Tomo I memoria, 132 pp.
- ITGE (1996a) Informe sobre las investigaciones hidrogeológicas puntuales en la cabecera del Río Gor y adyacentes (U. de Sierra de Baza) para la integración de sus recursos en los abastecimiento urbanos (sectores occidental y oriental). Sistema de gestión de documentos. Dirección de aguas subterráneas.152 pp.
- ITGE, (1996b) Reconocimiento hidrogeológico del sector occidental del Término Municipal de Villanueva de las Torres (Granada).
- Junta de Andalucía-ITGE, (2000) Actualización del conocimiento de las Unidades Hidrogeológicas de Baza (05.11), Guadix-Marquesado (05.12) y Baza-Caniles (05.09). Comarca de Guadix-Baza. Tomo I. Memoria. 213 pp.

- Martín-Algarra, A. (1987) Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 1171 pp.
- Martín-Algarra, A. (2004) Zonas Internas Béticas. En: Geología de España (J. A. Vera, ed) SGE-IGME: 395-437.
- Martin-Chivelet, J.; Gimenez, R.; Luperto-Sinni, E. (1997) La discontinuidad del campaniense basal en el prebético: ¿inicio de la convergencia alpina en la margen bética?, *Geogaceta*, 22, 121-124
- Martínez-Martínez J. M.; Azañón, J. M. (1997) Mode of extensional tectonics in the Southeastern Betics (SE Spain): implication for the tectonic evolution of the peri-Alboran orogenic system. *Tectonics*, 16, 205-225
- Ortiz, J. E.; Torres, T.; Juliá, R.; Delgado, A.; Llamas, F. J.; Soler, V.; Delgado, J. (2004) Numerical dating algorithms of amino acid racemization ratios from continental ostracodes. Application to the Guadix-Baza Basin (southern Spain). *Quaternary Science Reviews*, 23, 717-730.
- Pentecost, A. (2005). Travertine: Springer 445 pp.
- Pérez del Villar, L. (1972) Estudio geológico del área comprendida entre La Rambla del Agua y el Raposo (Sierra de los Filabres, Cordilleras Béticas). Tesis de Licenciatura Univ. de Granada. 156 pp.
- Pérez-Peña, J. V.; Azañón, J. M.; Azor, A.; Tuccimei, P.; Della Seta, M.; Soligo, M. (2009) Quaternary landscape evolution and erosion rates for an intramontane Neogene basin (Guadix-Baza basin, SE Spain). *Geomorphology*, 106, 3-4, 206-218
- Pla-Pueyo, S.; Gierlowski-Kordesch, E. H.; Viseras, C.; Soria J. M. (2009) Major controls on sedimentation during the evolution of a continental basin: Pliocene-Pleistocene of the Guadix Basin (Betic Cordillera, southern Spain). *Sedimentary Geology*, 219, 97-114.
- Prado, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Pérez del Villar, L. (2010) Modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica del Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada) Hidroquímica Isotópica y gases en aguas. *Informes técnicos CIEMAT*. 1212,147pp.
- Puga, E.; Díaz de Federico, A.; Nieto, J. M. (2002) Tectonostratigraphic subdivision and petrological characterization of the deepest complexes of the Betic Zone: a review. *Geodinámica Acta*, 15, 23-43.
- Rodríguez Fernández, J. (1982) El Mioceno del sector central de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 224 pp.
- Sanz de Galdeano, C. (1997) La Zona Interna Bético-Rifeña. Universidad de Granada, 311 pp.
- Sanz de Galdeano, C.; Delgado, J.; Galindo Zaldívar, J.; Marín, C.; Alfaro, P.; García Tortosa, F. J. (2007) Principales rasgos geológicos deducidos a partir de los mapas gravimétricos de la cuenca de Guadix-Baza. La Cuenca de Guadix-Baza: estructura, tectónica activa, sismicidad, geomorfología y dataciones existentes. En: C. Sanz de Galdeano, C. y J. A. Peláez (Eds). Grupo RNM 217 (Junta de Andalucía). 101-110.
- Sanz de Galdeano, C.; Vera, J. A. (1991) Una propuesta de clasificación de las cuencas neógenas béticas, *Acta Geológica Hispánica*, 26, 3-4, 205-227.
- Sanz de Galdeano, C.; Vera, J. A. (1992) Stratigraphic record and palaeogeographical context of the neogene basins in the bétic cordillera. *Basin Research*, 4, 21-36.
- Scott, G. R. ; Gibert, L. (2009) The oldest hand-axes in Europe. *Nature*, 461, 3, 82-85.
- Scott, G.R.; Gibert, L.; Gibert, J. (2007) Magnetostratigraphy of the Orce Region (Baza Basin), SE Spain: few chronologies for Early Pleistocene faunas and hominid occupation sites. *Quaternary Science Reviews*, 26, 415-435.
- Soria, F. J. (1993) Un episodio expansivo terminal en el relleno de la cuenca de Baza, durante el pleistoceno medio-superior (prov. de Granada). *El cuaternario en España y Portugal*, 1, 175-180.
- Soria, J. M.; Fernández, J.; Viseras, C. (1999) Late Miocene stratigraphy and palaeogeographic evolution of the intramontane Guadix Basin (Central Betic Cordillera, Spain): Implication for an Atlantic-Mediterranean connection. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 151, 255-266.

- Soria, J. M.; Viseras, C.; Fernández, J. (1998) Late Miocene-Pleistocene tectono-sedimentary evolution and subsidence history of the central Betic Cordillera (Spain): a case study in the Guadix intramontane basin. *Geological Magazine*, 135, 565–574.
- Tubía, J.M.; Cuevas, J.; Navarro-Vila, F.; Álvarez, F.; Aldaya, F. (1992) Tectonic evolution of the Alpujarride Complex (Betic Cordillera, southern Spain). *Jour. Struct. Geol.*, 14, 193-203.
- Vera, J. A. (1970) Estudio estratigráfico de la Depresión de Guadix-Baza. *Bol. Geol. Min.*, 81, 429-462.
- Vera, J. A. (2004) Geología de España. SGE-IGME, Madrid, 890 pp.
- Vera, J. A.; García-Hernández, M.; López-Garrido, A.C.; Comas, M. C.; Ruiz-Ortiz, P. A.; Martín-Algarra, A. (1982) El Cretácico de la Cordillera Bética. In: A. García (Ed.). El Cretácico de España, Universidad Complutense de Madrid, 515-632.
- Vera, J. A.; Martín Algarra, A. (2004) Cordillera Bética y Baleares. En: Geología de España. IGME (J.A. Vera Ed.) 347-382.
- Vera, J. A.; Molina, J. M. (1998) Shallowing-upwards cycles in pelagic troughs (Upper Jurassic Subbetic, southern Spain). *Sedim. Geology*, 119, 103-121.
- Vilas, I.; Dabrio, C. J.; Peláez, J. R.; García-Hernandez, M. (2001) Dominios sedimentarios generados durante el periodo extensional cretácico inferior entre Cazorla y Hellín (béticas externas), su implicación en la estructura actual. *Rev. Soc. Geol. España*, 14, 113-122.
- Viseras, C.; Soria, J.M.; Durán, J.J.; Pla, S.; Garrido, G.; García-García, F.; Arribas, A. (2006) A largemammal site in a meandering fluvial context (Fonelas P-1, Late Pliocene, Guadix Basin, Spain). Sedimentological keys for its paleoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 242, 139-168
- Viseras, C. y Fernández, J. (1988) Las brechas del Río Gor: una nueva formación en el Neógeno de la cuenca de Guadix. Com. II congreso Geológico de España, 221-224
- Viseras, C. (1991) Estratigrafía y sedimentología del relleno aluvial de la cuenca de Guadix (Cordilleras Béticas). Tesis doctoral, Univ. Granada, 327 pp.
- Viseras, C.; Soria, J. M.; Fernández, J. (2004) Cuencas Neógenas Postorogénicas de la Cordillera Bética. En: Geología de España. IGME (J.A. Vera Ed.) 347-382.
- Viseras, C.; Fernandez, J. (1989) Sistemas de drenaje longitudinales y transversales en el relleno aluvial de la cuenca de Guadix (Cordilleras Béticas). XII Congr. Esp. Sediment. Bilbao, 63-66.
- Viseras, C.; Fernández, J. (1994) Channel migration patterns and related sequences in some alluvial fan systems. *Sedimentary Geology*, 88, 201–217.
- Viseras, C.; Fernández, J. (1995) The role of erosion and deposition in the construction of alluvial fan sequences in the Guadix Formation (SE Spain). *Geologie en Mijnbouw*, 74, 21–33.
- Viseras, C.; Soria, J. M.; Fernández, J.; García García, F. (2005) The Neogene-Quaternary basins of the Betic Cordillera: an overview. *Geophysical Research Abstracts*, 7, 11123–11127.

### **3. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA** **E HIDROGEOQUÍMICA**





# ÍNDICE CAPÍTULO 3

<b>3. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>71</b>
<b>3. 2. MUESTRAS Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>73</b>
<b>3. 2. 1. Caracterización Química .....</b>	<b>74</b>
<b>3. 2. 2. Caracterización Isotópica.....</b>	<b>78</b>
<b>3. 2. 3. Modelo Hidrogeológico Conceptual.....</b>	<b>84</b>
<b>3. 2. 4. Modelización Hidrogeoquímica .....</b>	<b>84</b>
<b>3. 2. 5. Estudio de Solutos .....</b>	<b>86</b>
<b>3. 2. 6. Gases Disueltos y Libres en el Agua .....</b>	<b>86</b>
<i>a. Toma de Muestras de los Gases Disueltos .....</i>	<i>86</i>
<i>b. Toma de Muestras de los Gases Libres .....</i>	<i>87</i>
<i>c. Determinación Analítica de los Gases Libres y Disueltos.....</i>	<i>88</i>
<b>3. 3. MODELO HIDROGEOLÓGICO CONCEPTUAL.....</b>	<b>93</b>
<b>3. 4. CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA .....</b>	<b>95</b>
<b>3. 4. 1. Muestras.....</b>	<b>95</b>
<b>3. 4. 2. Análisis Estadístico Univariante Descriptivo .....</b>	<b>95</b>
<b>3. 4. 3. Clasificación Hidroquímica de las Aguas.....</b>	<b>97</b>
<b>3. 4. 4. Relaciones Iónicas (Análisis Bivariante) .....</b>	<b>102</b>
<b>3. 4. 5. Análisis Multivariante .....</b>	<b>112</b>
<i>a. El análisis cluster.....</i>	<i>112</i>
<i>b. Análisis de los Componentes Principales (ACP) .....</i>	<i>114</i>
<b>3. 4. 6. Resumen Preliminar.....</b>	<b>117</b>
<b>3. 5. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA .....</b>	<b>121</b>
<b>3. 5. 1. Muestras.....</b>	<b>121</b>
<b>3. 5. 2. Cálculo de Especiación-Solubilidad e Índices de Saturación .....</b>	<b>121</b>
<b>3. 5. 3. Modelización Inversa (Balance de Masas).....</b>	<b>127</b>
<b>3. 5. 4. Geotermometría.....</b>	<b>132</b>
<b>3. 5. 5. Estudio de solutos. ....</b>	<b>136</b>
<b>3. 6. HIDROQUÍMICA ISOTÓPICA .....</b>	<b>148</b>
<b>3. 6. 1. Isótopos Estables.....</b>	<b>148</b>
<i>a. Muestras.....</i>	<i>148</i>
<i>b. Valores de <math>\delta D</math> y <math>\delta^{18}O</math> en las aguas.....</i>	<i>148</i>
<i>c. Valores de <math>\delta^{13}C</math> del DIC de las aguas.....</i>	<i>152</i>
<b>3. 6. 2. Isótopos Radiactivos .....</b>	<b>156</b>
<i>a. Muestras.....</i>	<i>156</i>
<i>b. El U disuelto y la relación <math>^{234}U/^{238}U</math> (A.R) .....</i>	<i>156</i>
<i>c. Actividad del <math>^{226}Ra</math> disuelto .....</i>	<i>158</i>
<i>d. Actividad del <math>^{222}Rn</math> disuelto .....</i>	<i>159</i>

<b><u>3. 7. GASES EN AGUAS</u></b> .....	<b>163</b>
<b><u>3. 8. RESUMEN Y CONCLUSIONES PRELIMINARES</u></b> .....	<b>165</b>
<b><u>3. 9. REFERENCIAS</u></b> .....	<b>171</b>

### 3. HIDROGEOLOGÍA E HIDROGEOQUÍMICA DEL SISTEMA

#### 3. 1. INTRODUCCIÓN

Al objeto de encuadrar en el Sistema Termal de Alicún de las Torres en el contexto hidrogeológico general de la Cuenca de Guadix-Baza, se ha procedido a recopilar todos los datos de esta naturaleza existentes sobre la zona y debidos a las instituciones geológicas mencionadas en el apartado de antecedentes (IGME, la Universidad de Granada, la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y la Junta de Andalucía). Esos datos han permitido establecer un modelo hidrogeológico conceptual de la zona que ha servido de base para establecer un modelo hidrogeoquímico que explicara la naturaleza y la temperatura de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres. Además, este modelo ha sido de alguna manera validado por las firmas isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ ) de las aguas analizadas, así como la del C ( $\delta^{13}\text{C}$ ) del DIC. Además se ha determinado la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  disuelto con el fin de matizar aún más los procesos de interacción agua/roca. Por último, se ha determinado la composición y la firma isotópica de los gases libres y disueltos de dichas aguas, incluyendo la relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  al objeto de conocer el origen de dicho  $\text{CO}_2$ .

El estudio hidroquímico y de la evolución hidrogeoquímica del sistema se ha realizado desde tres puntos de vista diferentes complementarios entre sí y que son: i) de las relaciones existentes entre las distintas variables químicas y fisicoquímicas de las muestras; ii) de su distribución espacial; y iii) del análisis de los procesos de interacción agua/roca que tienen lugar durante la evolución de las aguas en el sistema. No obstante, la caracterización **hidroquímica** del sistema y su **evolución hidrogeoquímica** se han tratado por separado.

La caracterización hidroquímica comienza con un apartado dedicado al análisis estadístico descriptivo de las diferentes variables analizadas en todas las muestras, independientemente de que provengan de la base de datos del IGME o de las obtenidas en este trabajo. Además, se hace un tratamiento estadístico independiente de estas últimas. Seguidamente se explica la caracterización hidroquímica general de las muestras de agua, para lo que se han clasificado según su composición química, identificándose además las aguas menos evolucionadas que pueden ser las que dan origen a las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres. Para finalizar, se ha realizado el análisis estadístico multivariante de las muestras y sus variables, usando el análisis Cluster y el de componentes principales (ACP), respectivamente. El primero, ha permitido agrupar las muestras según sus características químicas y fisicoquímicas, mientras que el segundo ha permitido establecer las relaciones existentes entre las variables químicas y fisicoquímicas de las muestras.

En el apartado dedicado a la evolución hidrogeoquímica, basado en el análisis de especiación-solubilidad y la modelación inversa, se confirman las principales conclusiones obtenidas del estudio hidroquímico y se explican convenientemente, mediante el análisis de los índices de

saturación de los principales minerales, los procesos de interacción agua/roca que han tenido lugar durante la evolución de las aguas; mientras que la modelización inversa ha permitido cuantificar la importancia de dichos procesos. Además, se ha realizado el cálculo geotermométrico de las aguas del sistema, el cual ha permitido establecer la temperatura aproximada del reservorio, lo que de manera indirecta indica la profundidad a la que éste se encuentra. Por último, el estudio mediante SEM+EDX de los filtros usados en la toma de muestras ha permitido identificar las principales fases minerales heredadas y neoformadas durante la desecación de dichos filtros. Estas últimas fases minerales han servido para complementar la interpretación de los índices de saturación calculados para las aguas estudiadas.

La caracterización isotópica de las aguas se ha estructurado de la siguiente manera:

**1º)** El estudio de los isótopos estables de las aguas del Sistema Termal para el que se han determinado los valores de  $\delta D$ ;  $\delta^{18}O$  (V-SMOW),  $\delta^{13}C_{DIC}$  y  $\delta^{13}C_{DOC}$  (V-PDB), éste último cuando las muestras lo han permitido. Los dos primeros se han determinado con el fin de conocer las condiciones ambientales en las zonas de recarga del sistema (altitud, condiciones climáticas, etc.), así como para evaluar la posible existencia de mezcla de diferentes acuíferos y los procesos secundarios capaces de modificar la signatura isotópica original de las aguas, esencialmente los de evaporación y, en menor medida, los de interacción agua/roca y/o desgasificación de las aguas. A su vez, el análisis de los isótopos del C se ha realizado con el fin de conocer el origen de éste, ya sea mantélico, de la disolución de calizas o de la descomposición de la cobertura vegetal. Además, el análisis de estos isótopos ha servido también para determinar el fraccionamiento isotópico que tiene lugar a lo largo del proceso continuo de desgasificación de las aguas y la subsiguiente precipitación de travertinos.

**2º)** El estudio de los isótopos radiactivos, para el que se ha determinado la concentración U y algunos de los isótopos hijos de la parte alta de la serie de desintegración radiactiva del  $^{238}U$ , como el  $^{234}U$ ,  $^{226}Ra$  y  $^{222}Rn$ , se ha realizado para conocer: i) la capacidad de movilización de elementos tóxicos, en este caso radiactivos, que tienen estas aguas termales; ii) la capacidad de transportarlos hacia la superficie; y iii) para profundizar en el conocimiento de los procesos de interacción agua/roca que tienen lugar en el sistema, utilizando esencialmente la relación de actividades (AR) entre el  $^{234}U$  y  $^{238}U$ . Además, el  $CO_2$ , tanto en estado gaseoso como disuelto en el agua, es un excelente *carrier* del isótopo radiogénico  $^{222}Rn$  (Etiope y Lombardi, 1995; Martinelli 1998; Batiot-Guilhe et al., 2007 y Perrier et al., 2009)

El último apartado de este trabajo está dedicado al estudio de la composición química de la fase gaseosa libre y disuelta en las aguas, así como a sus signaturas isotópicas, ya que, como se ha dicho anteriormente, se trata de un sistema análogo natural de escape de  $CO_2$  en forma de DIC y al objeto de conocer el origen de dicho C.

### 3. 2. MUESTRAS Y METODOLOGÍA

Para establecer el modelo hidrogeológico conceptual de la zona se procedió a recopilar la información hidrogeológica existente de la misma, para lo que se ha utilizado el servicio documental y de la base de datos de aguas del IGME. Hay que destacar que en la zona de estudio, desde la década de los años 60, se han realizado y siguen realizándose numerosos estudios por el IGME y la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG), fundamentalmente. Entre ellos destacan los debidos a la FAO-IGME (1975); IGME (1983, 1984 y 1988); MOPU-IGME (1988); CHG-ITGE (1993); DGOH-IGME (1993a, b); CHG (1994); ITGE (1996a, b); Junta de Andalucía-ITGE (2000); CHG-IGME (2001a, b); ICA. (2001). A partir de estos datos se procedió a elaborar de dos cortes hidrogeológicos: uno, a escala de cuenca, y otro, a escala local del Sistema Termal de Alicún, que han permitido explicar y establecer el modelo conceptual general hidrogeológico de dicho, el cual ha permitido explicar el posible origen del agua termal de los manantiales del balneario de Alicún de las Torres.

La toma de muestras de aguas se realizó en dos campañas. Durante la primera, entre el 9 y el 20 de Febrero de 2009, se tomó solamente una muestra de las aguas del manantial termal principal de Alicún de las Torres (AL-35), mientras que durante la segunda, realizada en Septiembre del mismo año, se tomaron un total de 13, 4 de las aguas termales del manantial del balneario, y las restantes de los manantiales y pozos de las inmediaciones del mismo (Tabla 3. 1).

**Tabla 3. 1.** Muestras de aguas recogidas durante las campañas de Febrero y Septiembre de 2009

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y	Observaciones	Topónimo
<b>Campaña de Febrero de 2009</b>						
<b>AI-35</b>	MCB	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	490630	4151520	Manantial	Balneario
<b>Campaña de Septiembre de 2009</b>						
<b>G1</b>	BMP	Detrítico	496052	4147866	Sondeo	Gorafe
<b>G2</b>	BMP	Detrítico	494657	4148604	Sondeo	Gorafe
<b>G3</b>	BMP	Detrítico	494382	4150719	Sondeo	Gorafe
<b>LECH</b>	BHV	Carbonatos	495324	4141338	Sondeo	Gorafe
<b>ST</b>	BBQ	Carbonatos	495520	4133730	Manantial	Hernán Valle
<b>AI1</b>	MCB	Carbonatos	490630	4151520	Manantial	Balneario
<b>AI2</b>	MCB	Carbonatos	490659	4151527	Manantial	Balneario
<b>AI3</b>	MCB	Carbonatos	490618	4151466	Manantial	Balneario
<b>AI4</b>	MCB	Carbonatos	490595	4151438	Manantial	Balneario
<b>LaTeja</b>	MOT	Detrítico	490266	4150723	Fuente	Gorafe
<b>OI</b>	MOT	Carbonatos	484849	4152204	Fuente	Pedro Martínez
<b>ADT1</b>	MCB	Carbonatos	487759	4162420	Manantial	Alicún de las Torres
<b>VDT</b>	MFD	Detrítico	491073	4152473	Sondeo	Villan.de las Torres

Además, para poder interpretar y dilucidar el origen de las aguas del manantial termal, se han tenido en cuenta también las muestras recogidas en las base de datos hidroquímicos del IGME, que están recogidas en el Anexo 1A.

### 3. 2. 1. Caracterización Química

Hay que tener en cuenta que las muestras son, en sí mismas, un sistema en continua evolución temporal y que aisladas de su entorno continúan evolucionando en función de las condiciones iniciales de su sistema natural y de las variables que intervienen en el proceso de transporte desde el punto de toma de la muestra hasta el laboratorio. Esto supone, por tanto, una variación de los parámetros químicos que definen su estado fisicoquímico y, por consiguiente, un alejamiento de las condiciones reales del sistema al que representan. Este carácter dinámico de las muestras de agua constituye la primera limitación para obtener un análisis correcto de las mismas. Por ello, se precisa determinar *in situ* los parámetros que evolucionan más rápidamente, como son: el pH, Eh, la temperatura, la conductividad eléctrica y la alcalinidad, y realizar el análisis químico lo más pronto posible.

Por estos motivos, en la toma de muestras realizada en el marco de este trabajo se ha tenido especial esmero en la preparación de los equipos empleados para medir *in situ* las características fisicoquímicas de las muestras y, por supuesto, en las determinaciones analíticas básicas realizadas en los diferentes laboratorios. Los principales procedimientos llevados a cabo en cada una de las etapas citadas han sido los siguientes:

#### a) La preparación previa del instrumental y de los recipientes para las muestras.

Antes de comenzar las campañas se procedió a la preparación del instrumental para medir los parámetros fisicoquímicos *in situ* y de los contenedores de las muestras. La preparación del citado instrumental consistió en su calibración previa, utilizando los patrones adecuados para cada uno de los parámetros. Esta calibración se alcanzó sin problemas para el pH, la conductividad eléctrica y la temperatura, pero no para el potencial redox, como suele ser habitual.

Los equipos utilizados para realizar las medidas físico-químicas de las aguas *in situ* y sus métodos de calibración fueron los siguientes:

- pH-metro, compuestos de un voltímetro con microprocesador, electrodo de pH y sonda de temperatura con compensación automática de la misma. Su calibración consistió en registrar la señal eléctrica obtenida al medir el pH de dos soluciones patrón, tamponadas a pH 4 y 7. Con ambas medidas, el microprocesador del equipo genera una recta de calibración que aplica a las medidas de las muestras problema. Por ello, es primordial que las muestras problema tengan valores de pH comprendidos entre los valores extremos usados para la calibración, así como que, simultáneamente a las medidas de pH, se realice, tanto en las soluciones patrón como en las muestras problema, la medida de la temperatura, ya que esta variable influye directamente sobre el valor del pH.

- Medidor del potencial redox (Eh), formado por un voltímetro con microprocesador, un electrodo, habitualmente combinado de Pt-Ag-ClAg, y una sonda de temperatura. Para medir el Eh no se realiza una calibración sino una comprobación de que el equipo mide correctamente. Para ello, se comprueba generalmente la exactitud y reproducibilidad de las medidas realizadas en varias soluciones tampón, con Eh conocido.
- Conductivímetro, compuesto de un voltímetro con microprocesador, un electrodo y una sonda de temperatura, con corrección automática del efecto de la misma. Su calibración consiste en registrar la señal eléctrica que se produce al medir la conductividad de dos soluciones patrones tamponadas. Con dichas medidas, el microprocesador del equipo genera una recta de calibración que aplicará a las medidas que se realiza sobre las muestras problema. Es importante que dichas muestras tengan también una conductividad comprendida entre los valores extremos usados para la calibración, así como que se mida simultáneamente la temperatura en las soluciones patrón y en las muestras problema, ya que dicha variable influye significativamente en el valor de conductividad.

La preparación de los viales de plástico para las muestras consistió en lavarlos con jabón; enjuagarlos con agua destilada; y llenarlos con HCl diluido. Tras mantenerlos con ácido durante unas 12 horas, se vaciaron y aclararon tres veces con agua destilada, dejándolos secar antes de usarlos. Cada muestra de agua consistió en una alícuota de aproximadamente 1L que, sin tratar químicamente, se utilizó para analizar los aniones, y en otra alícuota de aproximadamente 100 mL, filtrada y acidificada con HNO<sub>3</sub> 65% calidad análisis, para la determinación de cationes.

Para filtrar las muestras se empleó un equipo de filtración por presión, tipo jeringa, con portafiltros y filtros de 0.45; 0.2 y 0.1µm. Dependiendo de la turbidez de las muestras, para su filtración se emplearon los tres filtros en cascada o bien el más adecuado de los tres, generalmente el de 0.2 µm. Todos los componentes del sistema, incluidos los filtros, están fabricados con sustancias químicamente inertes para evitar cualquier tipo de contaminación. Antes de tomar las muestras el sistema de filtrado fue cuidadosamente lavado con agua destilada.

#### **b) Procedimiento para medir los datos fisicoquímicos y tomar las muestras en el campo.**

En cada punto de agua o manantial se anotaron los siguientes datos: i) la fecha y hora de la toma de la muestras, ii) las coordenadas UTM del punto mediante un equipo GPS, iii) las condiciones climáticas y iv) cualquier otro dato singular que pudiera resultar de interés en la interpretación posterior de los resultados, como olor del agua, evidencias de eutrofización, presencia de precipitados, caudal, presencia de vegetación, etc. En la mayor parte de los casos se realizaron esquemas de campo y se tomaron fotografías.

Para cada muestra se midieron y anotaron los valores de pH; Eh; conductividad y T, todos ellos medidos *in situ*. Las muestras se recogieron en los recipientes previamente acondicionados en



el laboratorio, los cuales además se lavaron tres veces con el agua problema. Igualmente se operó con el sistema de filtración. Los recipientes se llenaron totalmente, evitando dejar cámara de aire alguna entre el agua y el tapón del recipiente. Las muestras así obtenidas se conservaron en neveras portátiles con hielo seco, con el fin de mantenerlas a una temperatura aproximada de 4 °C. Los filtros utilizados se etiquetaron con las siglas de su correspondiente muestra de agua, se guardaron en bolsas de plástico y se transportaron a los laboratorios para su posterior estudio mineralógico por Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a un sistema analítico de Energías Dispersivas de Rayos X (MEB+EDX)

Además de los parámetros fisicoquímicos mencionados, en cada muestra se determinó también *in situ* su **alcalinidad total**, siguiendo la norma UNE-EN ISO 9963-1 y el método 2320, descrito en “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”. Para el cálculo de los volúmenes de equivalencia se utilizó el método de Gran.

La alcalinidad total del agua se define como su capacidad cuantitativa para reaccionar con los iones  $H^+$  o, en otras palabras, su capacidad de neutralización ácida. Este parámetro es función de las concentraciones en bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos en el agua, aunque otras sustancias tampón (X), como el amoníaco, boratos, fosfatos, silicatos y aniones orgánicos, pueden influir en su determinación. De esta manera, la alcalinidad total del agua ( $A_T$ ) se expresa mediante la siguiente ecuación [1]:

$$A_T \approx 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] + [X] \quad [1]$$

Y se obtiene por valoración con ácido hasta el viraje de un indicador combinado de verde bromocresol y rojo de metilo, proporcionando así una medida del bicarbonato, carbonato e iones hidróxido disueltos en el agua.

Para la valoración se utiliza una alícuota de 50mL de la muestra problema, que se acidifica con HCl 0.1M, añadiéndolo en volúmenes de 0.1 a 0.2mL y anotando los valores potenciométricos de pH que sucesivamente va adquiriendo el agua.

La valoración se realiza por el método de Gran, el cual está basado en el hecho de que, al adicionar pequeños incrementos de ácido tras el punto de equivalencia del  $CO_2$ , el ión  $H^+$  sea el dominante en el agua. De esta manera, a valores de pH comprendidos entre 3 y 4, la representación de la concentración de protones  $[H^+]$  en el agua frente a la concentración de ácido añadido es una línea recta que corta el eje de abscisas en un punto que corresponde a la alcalinidad de la muestra.

Por último, los sulfuros disueltos se analizaron por colorimetría, utilizando un espectrofotómetro portátil y siguiendo el método del azul de metileno, equivalente al método USEPA 376.2.

Tanto las medidas de alcalinidad total como la de los sulfuros disueltos se realizaron en los 20 minutos posteriores a la toma de la muestra para minimizar así la desgasificación o el enfriamiento de las mismas.

### **c) Determinaciones analíticas en el laboratorio**

El análisis de los cationes (Ca, Na, Mg, K, Fe y Mn) en las muestras previamente filtradas, acidificadas y conservadas a 4 °C y, por lo tanto, estabilizadas, se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica, por absorción y emisión, mientras que los elementos en traza (Sr, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U, Li, B) se determinaron mediante espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS), modelo Perkin Elmer Sciex Elan 5000.

El Al se midió por espectrometría de absorción atómica, usando una cámara de grafito modelo Perkin Elmer, modelo 5100 ZL Zeeman.

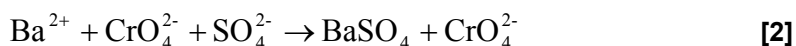
Todas estas determinaciones se realizaron en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Por último, la sílice se midió mediante espectrometría de emisión óptica y espectrometría de masas de plasma de inducción acoplada (ICP-OES y ICP-MS, respectivamente), en los laboratorios de los servicios científico-técnicos de la Universidad de Barcelona.

La determinación de los aniones, que se hizo casi inmediatamente después de tomar las muestras, por ser éstas sumamente inestables, se realizó en los laboratorios de geoquímica de la Universidad de Zaragoza. Los métodos utilizados para los citados análisis fueron los siguientes:

- Los cloruros se determinaron por medida potenciométrica directa, con un potenciómetro ORION 710-A, dotado de compensación automática de temperatura, e incorporando un electrodo específico de cloruro, modelo ORION 94-17BN, y un electrodo de referencia ORION 90-0200. La muestra fue previamente tratada con CISA, como supresor de interferencias, y con solución de  $\text{NaNO}_3$  5M, para ajustar la fuerza iónica de la solución (ISA).
- Para la determinación de fluoruros se utilizó la misma técnica, el mismo equipo y el mismo electrodo de referencia que para los cloruros. Como electrodo selectivo de fluoruros se utilizó el modelo ORION 94-09BN. Como supresor de interferencias y ajustador de la fuerza iónica (ISA) se añadió TISAB III
- El contenido en sulfatos se determinó de forma indirecta, mediante espectrometría de absorción molecular, según el método de Nemeth. Este método consiste en la determinación colorimétrica del equivalente en cromato del sulfato presente en la

muestra: el ión cromato se añade a la muestra en forma de cromato bórico, en medio ácido, para producir la reacción siguiente [2] :



El  $\text{BaSO}_4$  formado precipita y el exceso de  $\text{BaCrO}_4$  se elimina alcalinizando el medio mediante una solución amoniacal. De esta manera, el  $\text{BaCrO}_4$  se insolubiliza, quedando solamente en solución el cromato equivalente al sulfato de la muestra. Este método permite la obtención de soluciones coloreadas susceptibles de ser mediadas colorimétricamente a 436nm, para lo que se utilizó un espectrofotómetro PYE UNICAM SP6-200.

- Para la determinación de los fosfatos se utilizó el método basado en que el fosfato disuelto en el agua reacciona con el vanadomolibdato amónico y forma ácido fosfovanado-molibdico ( $\text{PO}_4(\text{NH}_3)_3\text{VONH}_4 \cdot 11\text{MoO}_3$ ), de color amarillo. La intensidad del color se mide espectrofotométricamente a 420nm, usando el mismo espectrofotómetro utilizado para medir el sulfato total disuelto.

La calidad de los resultados analíticos se garantizó mediante el análisis de blancos, duplicados y patrones multielementales cada 10 muestras, obteniéndose generalmente resultados reproducibles dentro de un rango de error del 3 al 5 %. Como comprobación adicional de la calidad de los resultados se calculó el balance de cargas para cada muestra, usando el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y la base de datos termodinámicos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001) Para la mayor parte de las muestras, los errores en el balance de cargas fueron inferiores al 5%, siendo mayores únicamente para muestras de muy baja conductividad, lo cual es lo habitual en muestras de aguas.

### 3. 2. 2. Caracterización Isotópica

Para la determinación de las firmas isotópicas (isótopos estables) de las aguas y compuestos disueltos en ellas se han seguido los procedimientos rutinarios del Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra del CSIC de Granada. Este tipo de análisis está fundamentado en la medida de las razones isotópicas de un elemento en un determinado compuesto. Los diferentes isótopos de dicho elemento se separan de acuerdo con sus diferentes masas mediante un campo magnético en un espectrómetro de masas. Dado que las abundancias y los valores absolutos de los isótopos de un elemento no pueden determinarse con la suficiente exactitud para los propósitos biogeoquímicos, no se utilizan los valores absolutos sino las diferencias relativas en las razones isotópicas, por lo que las medidas se realizan siempre frente a una muestra patrón de composición perfectamente conocida. La unidad empleada en la medida es el  $\delta$  [3], expresado como:

$$\delta = (R_m - R_s / R_s) * 1000 \quad [3]$$

Donde  $R_m$  y  $R_s$ : son las razones isotópicas para la muestra y el patrón de referencia, respectivamente.

Por tanto, los resultados isotópicos siempre se expresan referidos a un patrón de referencia internacional. Así, en las muestras acuosas, para el oxígeno e hidrógeno se ha utilizado el V-SMOW; las muestras que contienen carbono están referidas a V-PDB (originariamente PDB, Pee Dee Belemnites); mientras que las muestras que contienen nitrógeno se refieren a la razón isotópica de este elemento en el aire (AIR). El prefijo V- significa que se trata de patrones internacionales preparados en Viena por la OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica).

Para la determinación de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  en aguas se ha seguido una modificación del método de equilibrio de  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Epstein y Mayeda, 1953), el cual consiste en equilibrar isotópicamente el par  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a una temperatura constante (25 °C) en presencia de He. Una alícuota de este  $\text{CO}_2$  equilibrado se transfiere al sistema automático GasBench II y posteriormente al espectrómetro de masas para medir la relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . El sistema de flujo continuo (GasBench + IRMS) permite el paso de  $\text{CO}_2 + \text{He}$  por diferentes capilares, de manera que, en primer lugar, se elimine el agua (capilares de Naflon) y, posteriormente, se separe el  $\text{CO}_2$  de otros gases contaminantes (columna cromatográfica). Finalmente, el gas es introducido en el espectrómetro de masas, arrastrado por una corriente de He, lo que permite su análisis isotópico. Debido a que la razón  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  en  $\text{CO}_2$  y en el agua son diferentes, el valor de  $\delta^{18}\text{O}$  que se obtiene debe ser corregido considerando el correspondiente factor de fraccionamiento isotópico  $\alpha$ . Los valores se dan en ‰ frente al estándar internacional V-SMOW. Todas las muestras se analizaron por triplicado. Patrones internos (EEZ-3, EEZ-4 y EEZ-6), previamente contrastados con los patrones internacionales: V-SMOW, SLIP y SLAP, suministrados por la IAEA, se introdujeron cada 3 muestras. Es decir, cada 9 análisis. El error experimental de las determinaciones de valores  $\delta^{18}\text{O}$  es menor que 0,15 ‰.

Para la determinación de los valores  $\delta^2\text{H}$  en aguas, el  $\text{H}_2$  se extrajo mediante la reducción del agua con Zn metálico a 480 °C (Coleman et al., 1982). La alícuota de la muestra (5 µl) se introdujo en un portamuestras totalmente seco, secado en estufa de vacío, que contiene 0.5mg de Zn y Ar, para evitar cualquier contaminación procedente de la humedad atmosférica. Después se congeló el agua con  $\text{N}_2$  líquido (-180 °C) y se expulsó el Ar; de modo que en el portamuestras quedó únicamente el agua y el Zn. A continuación se calentó el portamuestras a 480 °C para producir la reacción. El  $\text{H}_2$  así obtenido se llevó al sistema de admisión del espectrómetro de masas para la determinación de su composición isotópica.

Otra opción es inyectar 1 µl de agua mediante la típica jeringa Hamilton de 10 µl con un brazo automático Combipal en un horno de pirólisis TC (Thermo-Finnigan) a 1450 °C que contiene

glassy-carbon y grafito. De esta manera, se forma  $H_2$  y CO que son arrastrados mediante una corriente de He por una columna cromatográfica que separa ambos gases (Gehre et al., 2004). Este sistema está conectado con un espectrómetro de masas Delta Plus XL mediante un sistema Conflo III, ambos de Thermo-Finningan. Aunque cada muestra es analizada 5 veces, las dos primeras medidas son descartadas para evitar los posibles efectos memoria de la muestra anterior.

Los patrones internos EEZ-3, EEZ-4, EEZ-6B y SN-06, que fueron previamente contrastados con los patrones internacionales V-SMOW, SLIP y SLAP de la OIEA, se analizaron en las mismas condiciones que las muestras. El error experimental es menor de 2 ‰, tanto para la determinación de los valores del  $\delta D$  por el método del Zn como por el método de pirólisis a alta temperatura.

**Las determinaciones isotópicas en el DIC y DOC** son especialmente sensibles a la toma y conservación de las muestras, por lo que deben de tenerse en cuenta las siguientes precauciones:

- Lo primero y más importante es saber si lo que se quiere analizar es el TIC (Total Inorganic Carbon) y TOC (Total Organic Carbon) o DIC y DOC (Dissolved Organic Carbon).
- Para determinar el DIC y DOC es absolutamente necesario filtrar *in situ* la muestra por un filtro de jeringa de 0.45 $\mu m$  o mejor de 0.2 $\mu m$ , eliminando las primeras gotas de agua que salgan del filtro antes de llenar el vial. De esta manera se evita cualquier tipo de contaminación.
- Si la muestra no puede conservarse en frío desde la toma de la misma hasta su análisis, es muy conveniente añadirle 2 gotas de solución saturada de HgCl<sub>2</sub>, el cual actúa como veneno e impide la proliferación de microorganismos. A pesar de estas precauciones, es muy conveniente enviar las muestras al laboratorio lo más rápidamente posible para que sean analizadas, o conservarlas a unos 4 °C durante su almacenamiento.
- Llenar el vial sin derramar agua, para evitar así la pérdida de HgCl<sub>2</sub>, pero procurando no dejar cámara de aire alguna entre el agua y el tapón del vial.
- En el caso de que las muestras se guarden en frío y se analicen relativamente pronto, se puede evitar el uso de HgCl<sub>2</sub>, siempre peligroso para las personas y el medio ambiente. Sin embargo, en la mayoría de las campañas de campo se requiere el uso de dicho compuesto, aunque el filtrado de la muestra por un filtro de 0.2 $\mu m$  podría evitar el uso de HgCl<sub>2</sub>. Considerando que los viales de DIC tienen una capacidad de tan sólo 12mL, esta

última opción podría ser muy aceptable. Otra opción es usar unos 2mg de sulfato de cobre pentahidratado para los viales de 12mL.

Para las determinaciones isotópicas de DOC, los viales portamuestras que dan mejor resultado son los recomendados por la EPA. Son viales de borosilicato, de color ámbar, de 40mL, y que tienen un tapón perforable con una capa doble de silicona-teflón de 0.125 pulgadas (VWR: referencia 15900-024).

Es importante saber que algunos *septum*, como los que se facilitan con los viales tipo EPA, pueden ser permeables al C inorgánico. Por lo que si la muestra se va a almacenar durante semanas antes de ser analizada, lo más conveniente es comprar los *septum* por separado. En concreto, la firma Chromatographic Specialties Inc suministra un *septum* de goma-teflón (Ref: C8850522C) que no es permeable al DIC. Para el DOC es recomendable un pre-tratamiento de los viales consistente en calentarlos en un horno a 450 °C, durante 5h, con el fin de eliminar posibles restos de materia orgánica. Cuando sólo se utilicen los viales de 40mL para el DOC, se puede conservar la muestra, acidificándola en el propio campo y evitando así el uso del HgCl.

Para la determinación de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en el DIC se utilizó una alícuota de agua de 0.5 a 2mL que se inyectó en un vial con ácido fosfórico y He. La muestra se dejó reaccionar, a temperatura ambiente y entre 24 y 36h, antes de analizar isotópicamente el  $\text{CO}_2$  liberado (Salata et al., 2000) Para ello, por un capilar de sílice se suministra una sobrepresión de He que permite la recogida, por otro capilar, del gas que se pretende analizar, que en este caso es una mezcla de  $\text{CO}_2$ , He y otros gases contaminantes. El gas entra en un sistema de GasBench (Finnigan Mat.), en el que, al pasar por diferentes capilares, se elimina, en primer lugar, el agua (capilares de Nafion) y, posteriormente, se separa el  $\text{CO}_2$  de los otros gases contaminantes, mediante una columna cromatográfica de 25m. Finalmente, el gas entra en el espectrómetro de masas (Delta Plus XL o Delta XP), arrastrado por una corriente de He, en el que se analiza isotópicamente. Las muestras se analizaron por triplicado. Cada tres muestras, es decir, cada 9 análisis, se introducen patrones internos (DIC-A, DIC-B y DIC-T), realizados a base de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  disuelto en agua, con diversos valores isotópicos, previamente contrastados con los patrones internacionales NBS-18 y NBS-19 de la OIEA. El error experimental es menor de 0.2 ‰ para el  $\delta^{13}\text{C}$ .

Para la determinación de los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  en el DOC, la muestra se acidificó con ácido fosfórico, colocándose a continuación los viales en un TOC 1010 de IO Analytical (College Station, TX, USA), que usa un método basado en un procedimiento de oxidación húmeda, mediante el uso de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y temperaturas comprendidas entre 95 y 100 °C, para liberar, en forma de  $\text{CO}_2$ , el carbono orgánico disuelto en la muestra sin que se produzcan fraccionamientos isotópicos (St. Jean, 2003) El sistema funciona gracias a un flujo continuo

de He que arrastra el CO<sub>2</sub> liberado, separándolo del agua mediante un tubo desecante y capilares de Nafion, y de otros gases contaminantes, mediante un sistema de columna cromatográfica conectado a un espectrómetro de masas (Delta Plus XL o Delta Plus XP) .

**Para la determinación de los isótopos radiactivos** disueltos en las aguas del Sistema Termal se han utilizado métodos diferentes según el isótopo:

**La concentración de U** disuelto en las aguas del manantial se midió, en una primera aproximación, mediante técnicas de espectrometría atómica. Para ello, se filtraron 5L de muestra a través de filtros de celulosa de 0.45µm, de la que se tomó una alícuota de 20 mL para su análisis en el CIEMAT por fosforimetría cinética láser (KPA). Además, para saber si el U de la muestra estaba disuelto o adsorbido en coloides, ésta se volvió a filtrar por filtros de celulosa de 0.22 y 01 µm. La muestra así preparada se acidificó con HNO<sub>3</sub> al 65%, reactivo análisis, con el fin de evitar la adsorción del U por las paredes del contenedor de plástico en el que se guardó la alícuota. Nuevamente se tomaron 20 mL de muestra y se volvió a analizar en los mismos laboratorios y con el mismo método.

**Para determinar la composición isotópica del U** disuelto en el agua se empleó el método de espectrometría alfa con detectores de semiconductor (Jurado Vargas et al., 1997) La preparación de las muestras para aplicar esta técnica consta de cuatro etapas: i) tratamiento preliminar de la muestra; ii) concentración de los emisores α U y Th; iii) separación química del U; y iv) preparación de las fuentes para la medida (Jurado Vargas et al., 1997)

De las muestras de agua acidificadas y filtradas se tomaron, en función de su concentración, alícuotas de 0.5L o de 1L, las cuales fueron trazadas con <sup>232</sup>U. Una de las muestras fue dividida en dos: una se trazó con <sup>232</sup>U y la otra con <sup>236</sup>U a fin de comparar trazadores y resultados. Posteriormente, a cada muestra se añadió una cierta cantidad de FeCl<sub>3</sub>, procediéndose, posteriormente, a la coprecipitación del Fe y los actínidos de la muestra, utilizando NH<sub>4</sub>OH para neutralizar la solución. El precipitado se decantó y centrifugó, disolviéndose posteriormente con HCl 8M. Seguidamente se extrajo el Fe con diisopropiléter en un embudo de decantación. En la solución residual quedó el Th y el U, el cual hubo también que separarlo del primero. El proceso de separación se realizó usando resinas de intercambio iónico. Para ello, la fracción de U se evaporó hasta unos pocos mililitros a la que añadió Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, evaporando seguidamente hasta sequedad. Al residuo obtenido se le añadió unas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, agua destilada y azul de timol. A la disolución se le añadieron unas gotas de NH<sub>4</sub>OH, vertiéndose en la célula electrolítica. Se lavó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el vaso de precipitado utilizado y se incorporaron los lavados a la célula electrolítica. Por último, se ajustó el pH mediante la adición de NH<sub>4</sub>OH cuando fue necesario, realizando a continuación un electrodeposición en planchetas de acero inoxidable de 25mm de diámetro, mediante la aplicación de una corriente de 1.25 A durante 40m. La plancheta se midió con un espectrómetro dotado de detectores de tecnología planar implantada

de Si, analizando el espectro obtenido mediante las técnicas estandarizadas en los laboratorios de la Universidad de Extremadura (Martín Sánchez et al., 1992).

**La medida de la concentración de la actividad del  $^{226}\text{Ra}$**  en la muestra de agua procedente del Sistema Termal de Alicún ha estado condicionada por los valores de dicha actividad, más bajos de los esperados. Por ello, tras ensayar con distintos métodos y al objeto de aportar los valores mínimos de actividad mínima detectable, el método seguido ha consistido en medir los viales utilizados para la determinación del  $^{222}\text{Rn}$ , una vez transcurrido el tiempo suficiente como para que el  $^{222}\text{Rn}$  disuelto en el agua no procedente del  $^{226}\text{Ra}$  haya desaparecido totalmente por su corto periodo de semidesintegración, de 3.82 días. De esta manera, los resultados que se obtuvieron correspondían indudablemente a la concentración, en ese momento, de  $^{222}\text{Rn}$  en equilibrio secular con su progenitor, el  $^{226}\text{Ra}$ .

**Las medidas de la concentración de la actividad del  $^{222}\text{Rn}$**  en el agua del manantial se realizaron por el método de centelleo líquido, que emplea dos elementos principales: el líquido o cóctel de centelleo y el espectrómetro de centelleo.

El líquido de centelleo utilizado por la Universidad de Extremadura, denominado RADONEX, es de fabricación propia (Galán López y Martín Sánchez, 2008), y cuya eficacia fue comprobada con anterioridad. En algún caso, se realizaron medidas en muestras preparadas con el líquido de centelleo comercial RADONS (Ordela Inc., Oak Ridge) para establecer las oportunas comparaciones, observándose resultados similares, por lo que se usó de forma sistemática el RADONEX por su menor coste.

El espectrómetro de centelleo empleado fue el modelo Quantulus 1220<sup>TM</sup>, fabricado por la compañía LJB-Wallac, actualmente integrada en el grupo Perkin-Elmer.

Para hacer las medidas, las muestras se introdujeron en viales de polietileno de baja difusión de la casa Packard. En primer lugar, el vial se rellenó hasta la mitad con el líquido de centelleo y posteriormente se introdujo la muestra de agua. En esta operación había que tener la precaución de introducir la punta de la pipeta debajo del líquido de centelleo para evitar pérdidas, por difusión, de  $^{222}\text{Rn}$  (Galán López et al., 2004). Tras esta operación, el vial, previamente cerrado, se agitó fuertemente durante unos segundos con el fin de favorecer la extracción del  $^{222}\text{Rn}$  por la fase orgánica del líquido de centelleo. Los viales así preparados y antes de ser medidos se dejaron reposar al menos 3h, al objeto de que se alcanzara el equilibrio secular entre el  $^{222}\text{Rn}$  y sus descendientes  $^{218}\text{Po}$  y  $^{214}\text{Po}$ , así como para que decayeran el  $^{220}\text{Rn}$  y  $^{219}\text{Rn}$  que pudieran estar en la muestra.

Transcurrido ese tiempo, los viales se colocaron en unas bandejas portamuestras metálicas que el espectrómetro coloca automáticamente en la posición correspondiente para ser medidas (Galán López et al., 2004) De esta manera se obtuvieron los espectros pertenecientes a las



emisiones  $\alpha$  del  $^{222}\text{Rn}$  y de sus hijos, procediendo a determinar el número de cuentas totales para la ventana de trabajo elegida. Con esta información se calculó la concentración de la actividad, expresada en Bq/L y su correspondiente incertidumbre. Todas estas operaciones se realizaron después de haber calibrado adecuadamente el aparato (Galán López et al., 2004)

Conviene advertir que la toma de muestras se hizo lo más cerca posible del manantial con el fin de minimizar, en todo lo posible, el escape del  $^{222}\text{Rn}$ . Al ser éste un gas radiactivo con un periodo de vida de corto, concretamente 3.82 días, las muestras fueron enviadas al laboratorio por un servicio urgente de mensajería. Las muestras fueron analizadas inmediatamente y la concentración de actividad se corrigió por la desintegración al momento de la recolección, obteniendo así la concentración real de la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en el manantial.

### 3. 2. 3. Modelo Hidrogeológico Conceptual

Con el fin de enmarcar dentro de un modelo geológico e hidrogeológico general y conceptual el Sistema Termal de Alicún de las Torres, para poder explicar el origen de las aguas de los manantiales ha sido necesario realizar una **síntesis hidrogeológica general** de la zona de estudio: Una vez sintetizada la geología general de la zona se ha procedido a recopilar la información hidrogeológica existente de la misma. Para ello, se ha hecho uso del servicio documental y de la base de datos de aguas del IGME. Hay que destacar que en la zona de estudio, desde la década de los años 60, se han realizado y siguen realizándose numerosos estudios fundamentalmente por el IGME y la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG). Entre ellos destacan los debidos a la FAO-IGME (1975); IGME (1983, 1984 y 1988); MOPU-IGME (1988); CHG-ITGE (1993); DGOH-IGME (1993a, b); CHG (1994); ITGE (1996a, b); Junta de Andalucía-ITGE (2000); CHG-IGME (2001a, b); ICA. (2001). Esta serie de trabajos han servido como base para establecer el modelo conceptual general de las unidades hidrogeológicas existentes en la zona.

Tras la elaboración de la síntesis hidrogeológica se ha elaborado el **modelo hidrogeológico conceptual**: Finalmente se procedió a elaborar de dos cortes hidrogeológicos: uno, a escala de cuenca, y otro, a escala local del sistema termal de Alicún de las Torres, los cuales contribuyen a explicar y a establecer el modelo conceptual del funcionamiento hidrogeológico de dicho sistema termal en relación con el sistema hidrogeológico más regional de la zona. A partir de dicho modelo se pueden establecer las posibles conexiones hidráulicas existentes entre cada una de las unidades hidrogeológicas definidas, para poder así explicar el posible origen del agua termal que surge en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres.

### 3. 2. 4. Modelización Hidrogeoquímica

La metodología para la modelización hidrogeoquímica del Sistema Termal estudiado comprende la utilización de aquellos códigos de cálculo que han permitido diferenciar los

distintos tipos de aguas estudiadas, así como determinar aquellas características geoquímicas que permiten establecer las analogías con las aguas que pueden esperarse en el entorno de un almacenamiento geológico profundo de CO<sub>2</sub>.

La mayor parte de los cálculos y simulaciones numéricas se han realizado mediante el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y la base de datos termodinámicos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001), que son las herramientas más frecuentemente empleadas en los estudios hidrogeoquímicos de aguas. Además se ha empleado el código INQUAS (IGME, 2008) para realizar las clasificaciones hidroquímicas oportunas.

En primer lugar se procedió a evaluar la calidad de los datos analíticos de todas las muestras tomadas. Para ello, y como se ha comentado en el apartado correspondiente a la descripción de la metodología seguida para la toma de muestras, se realizaron los cálculos del balance de cargas para cada muestra, los cuales mostraron, en general, errores inferiores al 5 %, siendo solamente mayores en las muestras con muy baja conductividad, lo que es habitual en muestras de aguas naturales.

La composición química de cada muestra de agua se ha representado gráficamente con los diferentes diagramas utilizados normalmente en estudios de caracterización hidroquímica de aguas. Por su fácil interpretación, se han utilizado los diagramas de Stiff, Piper y Schoeller-Berkaloff, todos ellos contenidos en el código INQUAS.

En el diagrama de Stiff se representaron los datos analíticos en 4 líneas horizontales paralelas, en cuyos extremos se localizan los valores extremos de los distintos cationes (a la izquierda) y aniones (a la derecha). El valor proyectado de cada catión y anión es unido formando un polígono ilustrativo y característico de cada muestra.

El diagrama de Piper consta de dos triángulos, uno para los cationes y el otro para los aniones, así como un rombo entre los dos triángulos. Su proyección se realiza representando por separado los aniones y los cationes en los triángulos correspondientes, mientras que la proyección del rombo se realiza trazando líneas paralelas a los lados de dicho rombo que parten de los puntos proyectados en cada triángulo, siendo la intersección de ambas líneas su proyección en el rombo.

Al contrario que el diagrama de Stiff, el de Piper permitió la proyección de gran cantidad de análisis, lo que facilita la visualización, de forma rápida, de la evolución de la composición química de las aguas analizadas. Asimismo, permitió clasificar rápidamente la hidrofacies a la que pertenecen las muestras estudiadas.

El diagrama de Schoeller-Berkaloff permite representar cada una de las variables analizadas sobre un eje vertical con escala logarítmica, de manera que cada muestra se representa por una serie de puntos, uno por eje, los cuales se unen formando una línea quebrada. Las

comparaciones entre las muestras se realizan comparando dichas líneas. Este diagrama, es especialmente útil para demostrar las diferencias químicas entre varios tipos de aguas.

Para el cálculo de los índices de saturación se ha utilizado el código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 2001) usando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001).

### 3. 2. 5. Estudio de Sólidos Precipitados

Para caracterizar los solutos de las aguas tomadas en el Sistema Termal estudiado y sus aledaños, los filtros “millipore”, con tamaño de poro  $<0.45$  y/o  $<0.22$   $\mu\text{m}$ , por los que se filtraron las muestras aguas en el campo se estudiaron mediante MEB+EDX, previo sombreado de la muestra con C o Au, utilizando un microscopio electrónico de la marca Zeiss, modelo EVO LS 15, acoplado a un sistema analítico de Energías de Dispersivas de Rayos X (EDX), OXFORD INCA ENERGY 350, de la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos del CIEMAT, y siguiendo la metodología propuesta por Pérez del Villar et al. (2005) Esta técnica permitió obtener imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de las distintas partículas retenidas en los filtros, así como sus correspondientes microanálisis cualitativos. Ambos tipos de datos, morfológicos y químicos, permitieron, por un lado, la identificación de las mismas, generalmente especies minerales, y por otro, discernir si esos minerales habían sido transportados en suspensión por el agua o se habían formado por precipitación directa sobre los propios filtros, una vez desecados.

### 3. 2. 6. Gases Disueltos y Libres en el Agua

Para la **toma de muestras de los gases** en las aguas del manantial de Alicún de las Torres, caracterizadas “*de visu*” por la casi total ausencia de burbujeo y, por lo tanto, de gases libres, se utilizaron dos métodos diferentes. El primero, para tomar los gases disueltos en el agua, y el segundo para tomar las muestras de los escasos gases libres que se ponían de manifiesto en el manantial por un débil burbujeo.

#### *a. Toma de Muestras de los Gases Disueltos*

El primer método consistió en la utilización de viales para gas con una capacidad comprendida entre 200 y 300mL, dotados con una llave de paso de teflón y que permite la determinación de la concentración de los gases disueltos en condiciones de equilibrio, así como la del  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$  disuelto. Previamente, en los viales se realizó el vacío, entre  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  Pa, usando una bomba rotatoria. En el manantial, el vial se sumergió en el agua y se abrió la llave de paso, obligando así a que el agua entre en el vial debido a la descompresión (Fig. 3. 1). Normalmente, con una cantidad de agua inferior al 70% del volumen del vial es suficiente para realizar la determinación química e isotópica del C del  $\text{CO}_2$ .

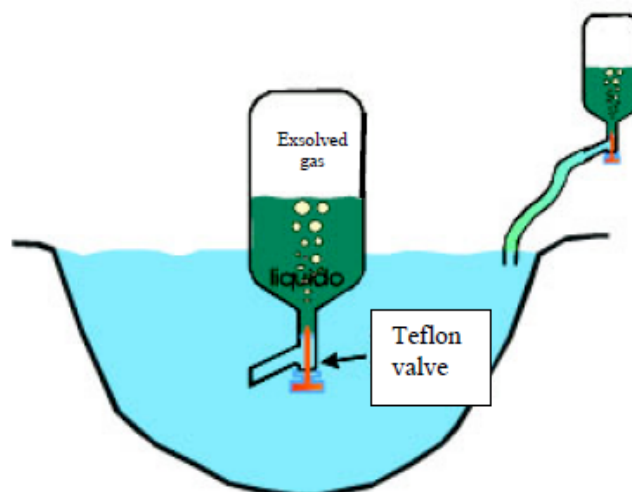


Fig. 3. 1. Esquema de la toma de muestras del gas disuelto según el método alternativo de Tassi et al. (2004)

#### *b. Toma de Muestras de los Gases Libres*

El método seguido consistió en utilizar un embudo de plástico transparente, dispuesto en posición vertical y con el cuello hacia arriba (Fig. 3. 2). De esa manera, las burbujas del gas alcanzaban el cuello del embudo, en el que se había acoplado una ampolla de cristal de 50 mL, preparada previamente (ver Anexo 3A). Al tomar la muestra se eligió el lugar donde existía mayor flujo de gases.

Si se consideraba que dicho flujo era suficiente como para desplazar al aire presente en el contenedor de la muestra, entonces se sumergía el embudo y se lastraba adecuadamente, de tal forma que quedara situado encima de la salida del gas. El embudo se conectaba entonces al contenedor de la muestra mediante un tubo de silicona de caucho, y se hacía circular el gas a través del contenedor el tiempo que fuera necesario para eliminar el aire completamente. Como norma general, el volumen de gas que debe fluir tiene que ser, al menos, 5 veces superior al volumen del contenedor. El flujo de gas era controlado por medio de un tubo de caucho conectado a la válvula de salida del contenedor, el cual se encontraba sumergido en un líquido y de tal forma que se permitía que el burbujeo del gas pudiera ser comprobado visualmente. En el caso que el flujo fuera insuficiente para limpiar correctamente el contenedor de la muestra de aire, se procedía a llenar con agua el contenedor y a esperar a que las burbujas de gas la desplazaran totalmente, a la vez que el sistema era suavemente agitado y/o se pinchaba y soltaba el tubo de caucho para favorecer el ascenso del gas.

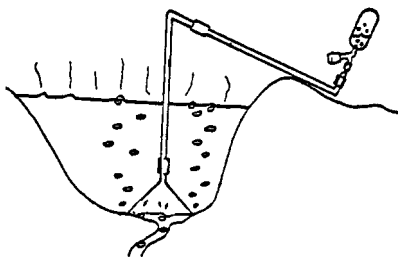


Fig. 3. 2. Toma de muestras de gas en la poza del balneario de Alicún de las Torres mediante embudo.

### c. Determinación Analítica de los Gases Libres y Disueltos

Para analizar los gases no condensables, los cuales están concentrados en el espacio libre de la ampolla, se han empleado dos cromatógrafos de gases: "Shimadzu 14A" y "Shimadzu 15A", equipados, respectivamente, con un detector de ionización de llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD).

El cromatógrafo de gases "Shimadzu 14A" fue usado para la determinación de los hidrocarburos y el CO, mediante metanización.

Para el análisis completo de la cadena  $C_1$ - $C_{10}$  y CO se siguieron tres métodos analíticos diferentes:

- Para el análisis de  $C_1$  (concentraciones  $<1000$  ppmv)- $C_5$ , se usó una columna Chromosorb 80/100 23% SP 1700 y He como transportador del gas. La temperatura de la columna fue de  $50$  °C. La temperatura de inyección de  $80$  °C y la del detector  $90$  °C.
- Para el análisis de  $C_5$ - $C_{10}$  se utilizó una columna Chromosorb 100/120 10 % TCEP y He como transportador del gas. La temperatura de la columna fue de  $30$  °C. La temperatura de inyección de  $90$  °C; y la del detector  $90$  °C..
- Para el análisis del CO (concentraciones  $<350$  ppmv) se ha utilizado el metanizador "Shimadzu MTN-1"; una columna de Tamizado Molecular (5m de largo, 80/100 mallas) e  $H_2$  como transportador del gas. La temperatura de la columna fue de  $40$  °C, la de inyección de  $80$  °C; y la del detector  $80$  °C. El metanizador, mantenido a una temperatura constante de  $400$  °C, contenía un catalizador que transforma el CO en  $CH_4$  y que está situado a continuación del tamiz molecular que separa el CO del  $CH_4$ . El

FID detecta la presencia inicial del CH<sub>4</sub> (tiempo de retención: 7min), y del CH<sub>4</sub> como resultado de la metanización del CO (tiempo de retención: 15min.)

El cromatógrafo de gases “Shimadzu 15A” se empleó para el análisis de los gases inertes o no condensables, utilizando tres procedimientos analíticos diferentes:

- a) Para el análisis del H<sub>2</sub> (>5000 ppmv), Ar+O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (>1000 ppmv) y CO (>350 ppmv) se utilizó una columna de Tamizado Molecular de 9 m de longitud con 80/100 mallas y He como transportador del gas (20-30 mL/min) La temperatura de la columna fue de 70 °C; la de inyección 100°C; y la del detector 100 °C. Los tiempos de retención son: para el H<sub>2</sub>: 3.2 min.; para el Ar+O<sub>2</sub>: 5.2 min., para el N<sub>2</sub>: 7.2 min; para el CH<sub>4</sub>: 11.2 min y para el CO: 15.9 min.
- b) Para el análisis de Ar y O<sub>2</sub> se utilizó la siguiente instrumentación: una columna de Tamizado Molecular de 9m de longitud con 80/100 mallas y He como transportador del gas (20-30 mL/min). La temperatura de la columna fue de 0 °C; la de inyección de 40 °C; y la del detector 50 °C. Los tiempos de retención correspondientes son: para el Ar: 8.5 min y para el O<sub>2</sub>: 9.4 min.
- c) Para el análisis de H<sub>2</sub> (<5000 ppmv), He y Ne se usó una columna de Tamizado Molecular de 9m de longitud con 80/100 mallas y Ar como transportador del gas (20-30 mL/min). Los tiempos de retención son: para el He: 2.5 min.; para el Ne: 3.1 min; y para el H<sub>2</sub>: 3.9 min.

Una vez analizados los gases no condensables, se determinaron los gases ácidos disueltos en la solución alcalina (Montegrossi et al., 2001) Las fases líquida y sólida existentes en la ampolla fueron extraídas mediante una bomba de agua y trasladadas a tubos de centrifugación de teflón. La suspensión fue centrifugada a 4000 rpm durante 30 min con el fin de obtener la separación total entre las fases líquida y sólida. Una vez que el sobrenadante fue eliminado, se repitió posteriormente la centrifugación añadiendo unos pocos mL de agua bidestilada (MilliQ) En el caso de existir mayor cantidad de gases ácidos (CO<sub>2</sub>, HF, HCl, etc.), al sobrenadante se le añadieron 100 mL de agua bidestilada (MilliQ) de la siguiente manera: i) 25 mL para analizar las especies carbonatadas que están relacionadas con la solubilización del CO<sub>2</sub>; y ii) 25 mL para determinar el Cl<sup>-</sup> ligado al HCl; Las especies carbonatadas, principalmente CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, fueron tituladas por volumetría, usando HCl 0.5 M (Methrom 794 Basic Titrimo) Dado que estas especies son dependientes de la pCO<sub>2</sub> en la fase gas, se pudo calcular la concentración de CO<sub>2</sub> en el gas. El análisis de Cl<sup>-</sup> se realizó mediante cromatografía iónica (Metrohm 761 Compac IC). Antes de realizar dicho análisis, se añadió H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al objeto de tamponar el pH en un valor aproximado de 9.2, dado que valores muy altos de pH podrían afectar sustancialmente la eficiencia de la columna.

Para reconstruir la composición del gas original hay que tener presente que, en general, los compuestos gaseosos que forman parte de un gas pueden separarse durante la recogida de la muestra en las siguientes fracciones:

1. Los gases residuales, inertes o no condensables, que ocupan el espacio vacío de la ampolla de gas y que son analizados mediante cromatografía de gases.
2. El  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{S}_8^0$ , o gases ácidos, que son atrapados en la solución alcalina, y analizados mediante tritación y cromatografía iónica.
3. Los gases condensados, que pueden contener  $\text{B}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{HF}$  y  $\text{HCl}$ , además de  $\text{SO}_4^{2-}$  (y parcialmente  $\text{SO}_3^{2-}$ ), este último procedente de la disolución parcial del  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ .
4. El vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , que puede considerarse por separado del resto del gas, aunque no represente por sí mismo una parte diferenciada, ya que se calcula por la diferencia de peso entre la cantidad total de gas y el vapor recogidos y la suma de las cantidades de las especies analizadas (Giggenbach, 1975).

Los resultados analíticos de los tres primeros grupos de gases se usaron para determinar la composición original del gas recogido, que podía ser expresado como peso por volumen o, más apropiadamente,  $\mu\text{mol/mol}$ . En el caso que nos ocupa, en cuyas muestras el  $\text{CO}_2$  era el único gas ácido existente y las temperaturas estaban muy por debajo de la temperatura de ebullición, la composición del gas se refirió como % en volumen, sin tener en cuenta la pequeña cantidad que representaba el vapor de agua (Vaselli et al., 2009)

La investigación isotópica de los gases, realizada en los laboratorios de biogeoquímica de isótopos estables del CSIC-EEZ (Granada) y en Universidad de Florencia, ha proporcionado información útil sobre el origen de un determinado componente de una mezcla de gases, por lo que se tomaron también muestras para la determinación de las señales isotópicas siguientes: i)  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  (esencial); ii)  $^3\text{H}$  en agua,  $\delta^{34}\text{S}$  en especies sulfurosas,  $\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CO}_2$  (muy útiles); y iii)  $\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^2\text{H}$  en  $\text{H}_2$ ,  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  en  $\text{N}_2$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ , etc. (útiles).

Para el análisis isotópico de los gases libres:  $\delta^{18}\text{O}$  en  $\text{O}_2$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  en  $\text{N}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  en  $\text{CO}_2$  o  $\text{CH}_4$  es muy importante evitar la contaminación con el aire atmosférico durante la toma de muestra, por lo que es necesario conducir las burbujas del manantial directamente al vial. Para ello, se utiliza un recipiente de plástico que, parcialmente sumergido en el agua, recoge dichos gases, los cuales son extraídos mediante una aguja hipodérmica y una jeringa. Los viales portamuestras se llenan previamente con agua desionizada que es desplazada mediante un sistema de doble aguja, la de inyección del gas previamente recogido y la de evacuación del agua desionizada del vial. Antes de analizar isotópicamente los gases, éstos se analizan mediante un cromatógrafo de gases conectado a un espectrómetro cuadrupolo DSQ (Thermo).

Los valores isotópicos del  $\text{CH}_4$  se determinaron previa transformación, mediante quemado, en  $\text{CO}_2$ . La combustión del  $\text{CH}_4$  se realizó en un horno Thermo conectado a un sistema de columnas cromatográficas que separan el  $\text{CO}_2$  de otros gases. El  $\text{CO}_2$  separado se analizó finalmente mediante un espectrómetro de masas Delta XP, Thermo.

Los valores isotópicos del  $\text{CO}_2$  se determinaron mediante el GasBench (Thermo-Finnigan). Para ello, por un capilar de sílice se suministra una sobrepresión de He al vial, de tal manera que permita la recogida, por otro capilar, del gas que se pretende analizar, en este caso  $\text{CO}_2$  + He. Con este sistema y gracias al paso por diferentes capilares, se elimina, en primer lugar, el agua (capilares de Nafion) y, posteriormente, se separa el  $\text{CO}_2$  de otros gases contaminantes, mediante una columna cromatográfica de 25m de tipo Poraplot Q. Finalmente, el gas se introduce y analiza en un espectrómetro de masas Delta Plus XL o Delta Plus XP, arrastrado por una corriente de He. Como patrones de referencia se utiliza el  $\text{CO}_2$  comercial con diferentes valores isotópicos, así como el  $\text{CO}_2$  liberado de la descomposición de patrones internos de calcita. El error experimental es menor que 0.1 ‰, tanto para el  $\delta^{13}\text{C}$  como para el  $\delta^{18}\text{O}$ .

En los laboratorios de la Universidad de Florencia, la determinación de la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  en  $\text{CO}_2$ , expresada como  $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}_{\text{V-PDB}}$  fue realizada mediante espectrometría de masas, después de un proceso de extracción y purificación de las mezclas de gas, usando para ello  $\text{N}_2$  líquido y una mezcla, en estado sólido-líquido, de  $\text{N}_2$  líquido y tricloroetileno (Vaselli et al., 1997, 2006).

Los valores  $\delta^{15}\text{N}$  de las muestras gaseosas se analizaron mediante inyección manual de gas en un analizador elemental, conectado a un espectrómetro de masas. El sistema consiste en un flujo continuo He que pasa por una columna de oxidación, una columna de reducción y una columna cromatográfica conectada al espectrómetro de masas (Boutton et al., 1983; Fry et al., 1993; Jeffrey et al., 1994). En el momento de la inyección del gas a la columna de oxidación, que está a 1020 °C, se aporta  $\text{O}_2$  externo. Posteriormente, el  $\text{O}_2$  se reduce al pasar por una columna que contiene cobre a 650 °C, obteniéndose una mezcla de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Seguidamente, el agua se eliminó por vía química (trampa de Cromosorb), y el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{N}_2$  se separaron mediante una columna cromatográfica, de forma que al penetrar en el espectrómetro de masas no interfieran entre sí. El proceso completo de combustión, reducción, eliminación de agua y separación cromatográfica se realiza en un Analizador Elemental (Carlo Erba Modelo NA1500 NC serie 2). El  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  obtenidos mediante los diferentes procedimientos se introducen en un espectrómetro de masas (Delta Plus XL) para su análisis isotópico. El error de los análisis es menor que el 0.1 ‰ para las determinaciones de  $\delta^{15}\text{N}$ .

Los valores isotópicos del oxígeno en gases se determinan sobre el CO formado en un horno de pirólisis (TC), conectado a un espectrómetro de masas mediante el sistema Conflow III de



Thermo. Las muestras de gas se trataron previamente eliminando el  $O_2$  presente en el  $CO_2$  mediante su secuestro en medio básico y precipitación en forma de  $BaCO_3$ . A continuación, la mezcla de gases se inyectó en un horno de pirólisis (1500 °C) TC (Thermo-Finnigan) que contiene *glassy-carbon* y grafito, lo que facilita la formación de CO. La mezcla de los gases resultantes, CO,  $N_2$  y otros gases, se arrastra mediante una corriente de He a través de una columna cromatográfica que es capaz de separar el CO del  $N_2$ , proceso que es algo complicado ya que ambos gases tienen igual masa (28). Finalmente, las razones isotópicas  $^{18}O/^{16}O$  se determinaron en un espectrómetro de masas Delta Plus XL. Los patrones gaseosos de referencia utilizados proceden de botellas comerciales de  $O_2$ , CO,  $N_2O$ , así como los sólidos internacionales suministrados por la OIEA. El error de los análisis es menor de 0.3 ‰ para las determinaciones de  $\delta^{18}O$ . Los valores se expresan en relación al V-SMOW.

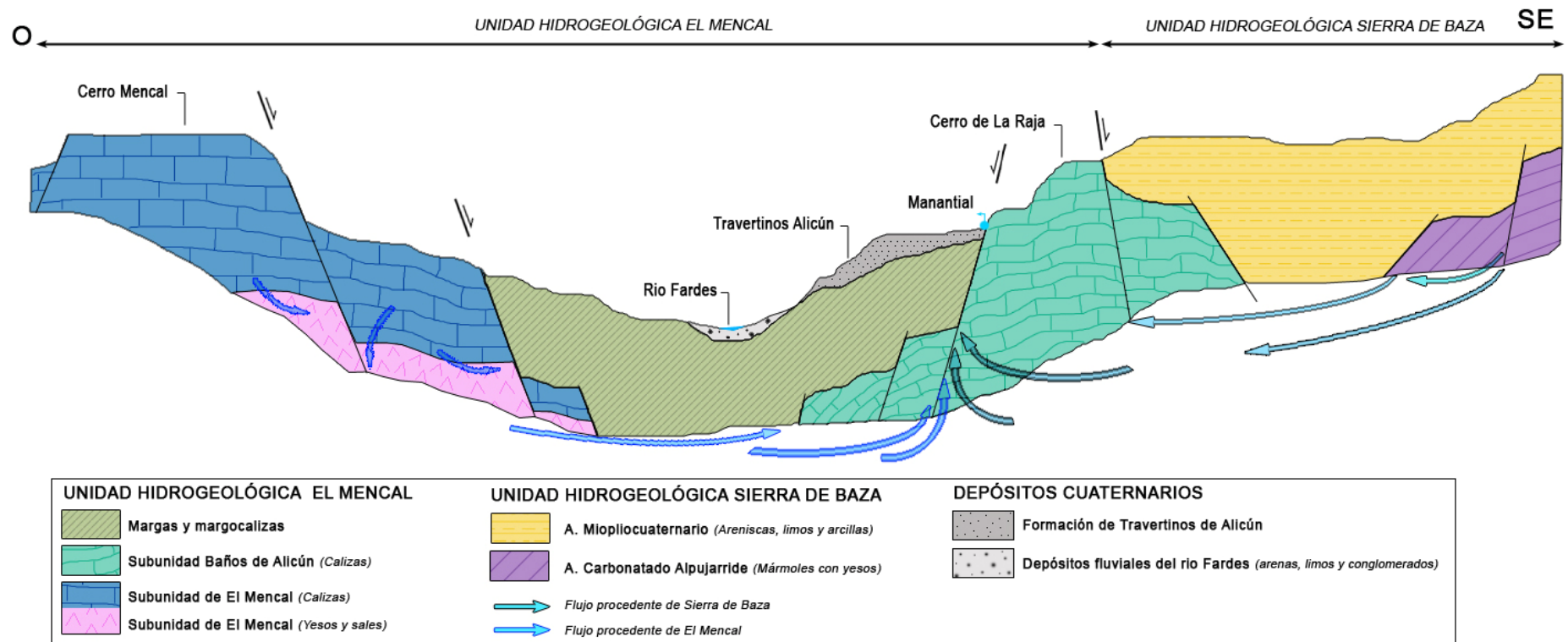
Los isótopos de He ( $^3He/^4He$ ) pueden ser analizados en las ampollas rellenas con NaOH (Sano y Wakita, 1985, 1988; Tedesco et al., 1995) o mediante el atrapamiento de los fluidos en tubos de cobre (Darling et al., 1995). Estos isótopos, que normalmente se expresan como R/Ra, en la que R es la relación isotópica  $^3He/^4He$  medida y Ra es la relación isotópica correspondiente al aire:  $1.39 \times 10^{-6}$  (Kurz et al., 1982; Mamyrin y Tolstikhin, 1984), fueron medidos usando un espectrómetro de masas para gases nobles, para este caso un VG5400 de la Universidad de Rochester (EEUU), que medía adecuadamente  $^3He$  sin sufrir interferencias de masas con el HD y  $H_3$ . Las muestras de gases fueron tratadas en una línea de acero inoxidable conectada a una línea de vidrio con alto vacío Corning-1724. El vapor de agua y el  $CO_2$  fueron extraídos a -90 °C y -195 °C, respectivamente. Previamente a la determinación de los isótopos de He, el  $N_2$  y  $O_2$  fueron eliminados mediante la reacción con una aleación de Zr-Al (SAES-ST707). El Ar y Ne fueron absorbidos en carbón activado a unas temperaturas de -195 °K y -230 °K, respectivamente. Los colectores SAES-ST-101 (uno en la línea de entrada y dos en el espectrómetro de masas) reducen el fondo de  $HD^+$  a 1.000 iones/segundo, aproximadamente. Las razones isotópicas de He fueron analizadas mediante una jaula de Faraday, con una resolución de 200 iones/segundo y un multiplicador de electrones Johnston, con una resolución de 200 iones/segundo para el análisis secuencial de los rayos de luz del  $^4He$  (jaula de Faraday) y  $^3He$  (multiplicador) (Poreda y Farley, 1992).

### 3. 3. MODELO HIDROGEOLÓGICO CONCEPTUAL

El hecho de que el Sistema Termal de Alicún de las Torres sea el responsable de la acumulación de una importante masa de travertinos, cuyo estudio es el objetivo final del Proyecto Singular Estratégico en el que se encuadra este trabajo, conllevaba necesariamente contextualizar hidrogeológicamente dicho manantial con el fin de dar una idea aproximada, junto con el estudio hidroquímico, isotópico, hidrogeoquímico y de los gases libres y disueltos en sus aguas y en las de su entorno, del origen de las aguas termales de dicho sistema así como de su funcionamiento. Por ello se realizó la síntesis hidrogeológica de la zona expuesta en el apartado anterior y en (Prado et al., 2010 b).

La elaboración del modelo hidrogeológico conceptual y general de la zona resultaba imprescindible para comprender el origen y el mecanismo de ascenso de las aguas termales que surgen en los manantiales del Sistema Termal de Alicún de las Torres. A este respecto, han sido varios los trabajos que han tratado de aclarar el origen de las aguas de dicho Sistema Termal, como son los debidos a Rodríguez-Estrella (1998) y a AQUA Consultores (2004 y 2007). En estos trabajos se establece una conexión y un proceso de mezcla entre las aguas del acuífero carbonático del manto alpujárride de Blanquizaes y las de la subunidad carbonática de El Mencal, justificando así el aumento progresivo del contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  y Ca de las aguas por la interacción con los yesos existentes en la unidad de Blanquizaes y en el sustrato triásico de la subunidad de El Mencal. Más recientemente, Fernández-Chacón (2009) descarta cualquier tipo de interacción con dicho sustrato triásico, basándose en el bajo contenido en  $\text{Cl}^-$  y Na de las aguas del Sistema Termal de Alicún. Consecuentemente, este autor establece que dichas aguas termales tienen exclusivamente un origen relacionado con la descarga de las aguas de la unidad carbonática de Blanquizaes.

El modelo conceptual que se propone en este estudio está basado en la hipótesis debida a Rodríguez-Estrella (1998) y a AQUA Consultores (2004 y 2007), en la cual se sugería la existencia de conexión hidráulica entre los acuíferos carbonáticos de Blanquizaes y El Mencal (Fig. 3. 3). En este modelo se observa cómo las aguas procedentes de las rocas carbonáticas de Blanquizaes (flechas negras) se mezclan en la subunidad de Los Baños de Alicún con las procedentes de la subunidad carbonática de El Mencal (flechas azules). No obstante, el estudio hidrogeoquímico de las aguas del sistema termal de Alicún de las Torres y de las unidades hidrogeológicas circundantes permitirá corroborar o no dicho modelo hidrogeológico conceptual y general.



**Fig. 3. 3.** Modelo conceptual hidrogeológico explicativo del origen y funcionamiento del Sistema Termal de Alicún de las Torres. En él se representan los diferentes acuíferos que intervienen en la hidrogeología de la zona y las líneas de flujo principales.

### 3. 4. CARACTERIZACIÓN HIDROQUÍMICA

#### 3. 4. 1. Muestras

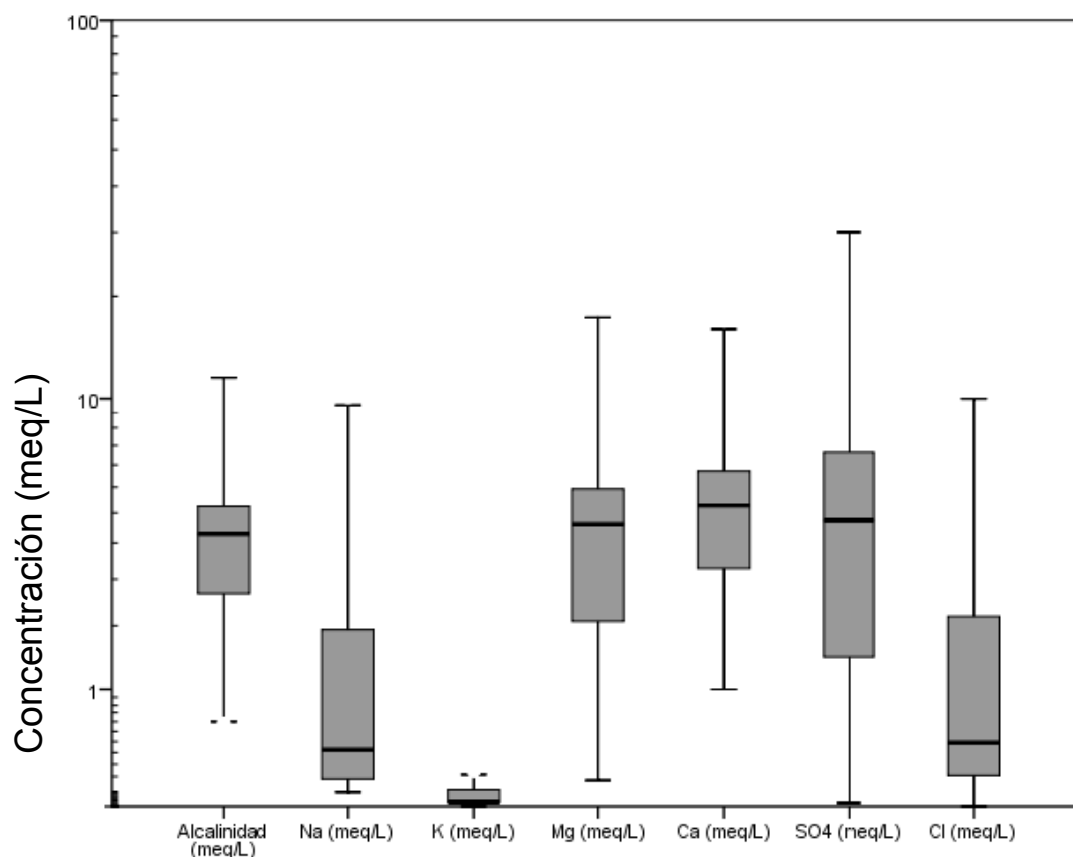
Para el estudio hidroquímico se han empleado los datos correspondientes a las aguas de 15 puntos localizados en las proximidades del balneario de Alicún de las Torres (ver Anexo 1A), y pertenecientes a las Unidades Hidrogeológicas de la Sierra de Baza y de El Mencal, descritas en el apartado 3 dedicado a la Hidrogeología. De estos puntos, 5 son sondeos, con profundidades comprendidas entre 50 y 450 m, mientras que el resto son manantiales y fuentes. También se han utilizado los datos de 191 puntos de agua seleccionados de la base de datos del IGME, de los que se dispone del análisis químico completo. Por lo tanto, se ha dispuesto de un total de 206 análisis químicos de muestras cuya distribución hidrogeológica es la siguiente: 41 pertenecen a los acuíferos de El Mencal; 148 a los de Baza; y 17 a otras unidades hidrogeológicas próximas al balneario. Además estas muestras se han seleccionado teniendo en cuenta que su porcentaje de error del balance iónico calculado (Custodio y Llamas, 1983) era inferior al 5 %. No obstante, para muestras donde la conductividad eléctrica fuera muy baja ( $< 500 \mu\text{S/cm}$ ) el porcentaje del error en el balance de cargas aceptado ha sido de hasta el 10 %.

#### 3. 4. 2. Análisis Estadístico Univariante Descriptivo

Al objeto de aproximarse al conocimiento del comportamiento de las variables químicas y fisicoquímicas de las aguas estudiadas, se ha realizado, en primer lugar, el análisis descriptivo de las variables medidas en todas las muestras. Para ello se han calculado los valores medios, máximos y mínimos, la desviación típica y la mediana (Tabla 3. 2; Fig. 3. 4).

**Tabla 3. 2.** Valores representativos de la conductividad eléctrica ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ ), de las concentraciones en los iones mayoritarios ( $\text{meq L}^{-1}$ ) y de la alcalinidad ( $\text{meq L}^{-1}$ ) de las 206 muestras seleccionadas.

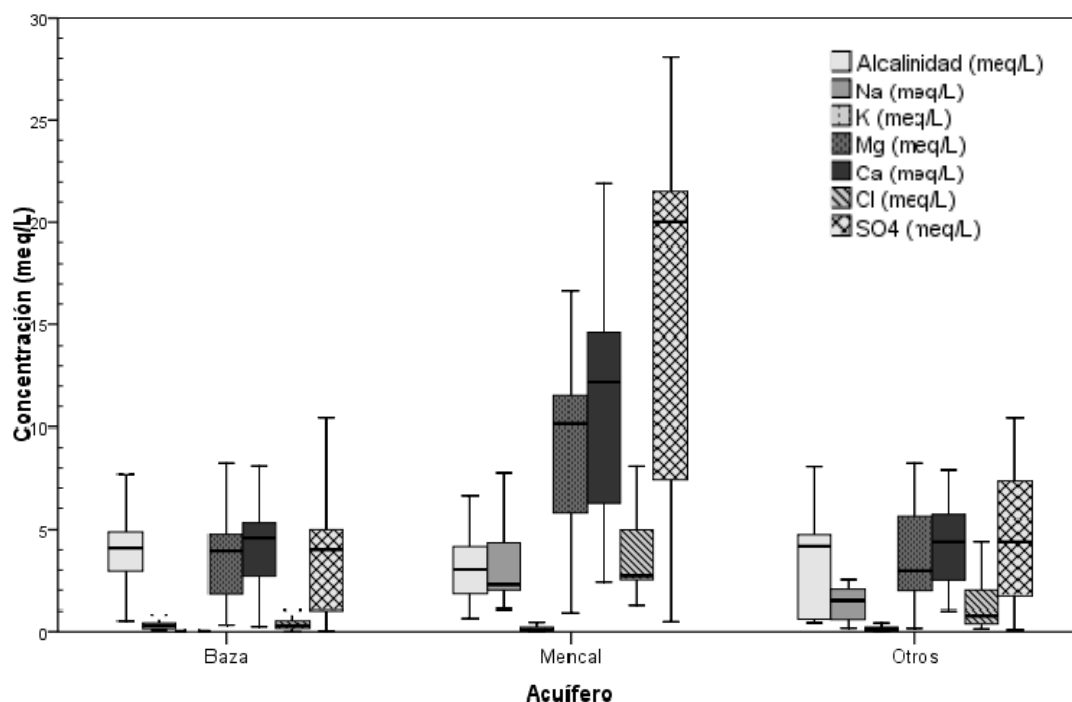
		C.E.	rNa	rK	rMg	rCa	rCl	rSO4	Alcalinidad
Media		942.73	1.43	0.08	4.60	5.80	1.38	6.44	3.71
Mediana		810.00	0.39	0.03	4.24	4.84	0.45	4.36	3.95
Desv. típ.		628.75	2.44	0.13	3.23	4.45	2.12	6.99	1.73
Mínimo		0.00	0.09	0.00	0.16	0.25	0.00	0.02	0.44
Máximo		3063.00	13.07	1.05	16.66	21.93	9.98	28.06	11.42
Percentiles	25.00	567.75	0.17	0.03	1.98	3.03	0.20	1.40	2.50
	50.00	810.00	0.39	0.03	4.24	4.84	0.45	4.36	3.95
	75.00	1004.50	1.84	0.10	5.45	6.14	2.06	6.98	4.82



**Fig. 3. 4.** Diagramas de Tuckey (cajas y bigotes) para las variables químicas medidas en las muestras seleccionadas ( $r = \text{meqL}^{-1}$ )

Tanto del análisis de los estadísticos calculados como de los diagramas de Tuckey se observa que los iones mayoritarios son fundamentalmente el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{HCO}_3^-$ , mientras que los cationes mayores son el Ca y el Mg.

Si solamente se consideraran todos los datos en su conjunto, poca información podría obtenerse a partir de los valores estadísticos de la Tabla 3. 2 y la Fig. 3. 4. Por ello, se ha considerado conveniente tratar las muestras en función de las unidades hidrogeológicas a las que pertenecen (Fig. 3. 5). En este nuevo diagrama de Tuckey se observa que las muestras pertenecientes a la unidad hidrogeológica de El Mencil son las más mineralizadas ya que presentan, en general, las mayores concentraciones en cationes y aniones. Este hecho es la primera indicación de que estas aguas son las más evolucionadas y procedentes de otras menos mineralizadas.

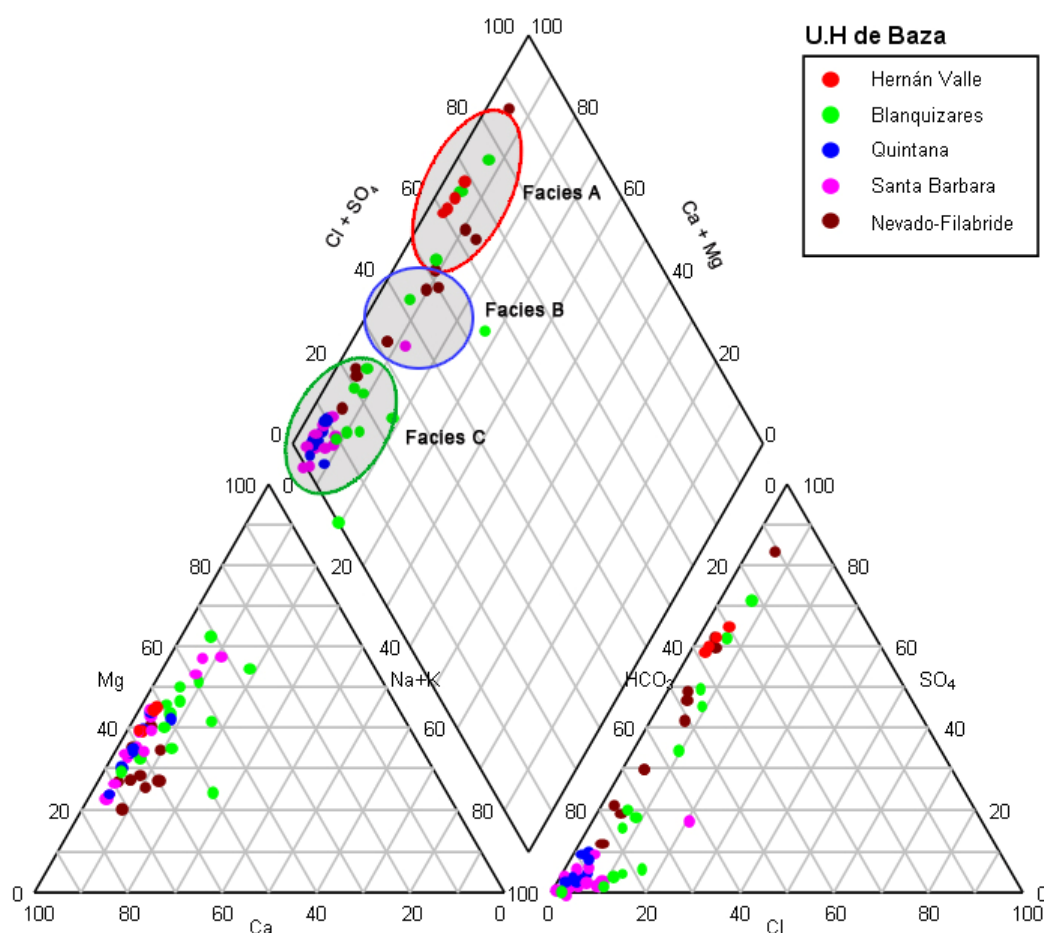


**Fig. 3. 5.** Diagramas de Tuckey para los cationes y aniones analizados en las muestras seleccionadas, agrupadas según los acuíferos de procedencia ( $r = \text{meq/L}^{-1}$ )

### 3. 4. 3. Clasificación Hidroquímica de las Aguas.

Al objeto de visualizar rápidamente las características químicas principales de las aguas estudiadas se ha procedido a representarlas en los clásicos diagramas de Piper-Hill, pero separadas por cada una de las Unidades Hidrogeológicas a las que pertenecen.

Las 148 muestras pertenecientes a la **Unidad Hidrogeológica Sierra de Baza**, procedentes de sondeos y manantiales, se han subdivido en dos grupos: las muestras correspondientes a las subunidades hidrogeológicas o acuíferos carbonáticos Alpujárride y Nevado-Filábride (Fig. 3. 6), y las correspondientes a la subunidad miopliocuaternaria.



**Fig. 3. 6.** Representación sobre los diagramas de Piper-Hill de la composición química (elementos mayores) de las muestras procedentes de los acuíferos carbonáticos de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza. En él se pueden observar las 3 hidrofacies diferenciadas en la zona.

De acuerdo con la Fig. 3. 6. las muestras de los acuíferos carbonáticos de la Unidad de Sierra de Baza se distribuyen en 3 hidrofacies diferentes, en función de su contenido en cationes y aniones. Estas hidrofacies se han denominado A, B y C

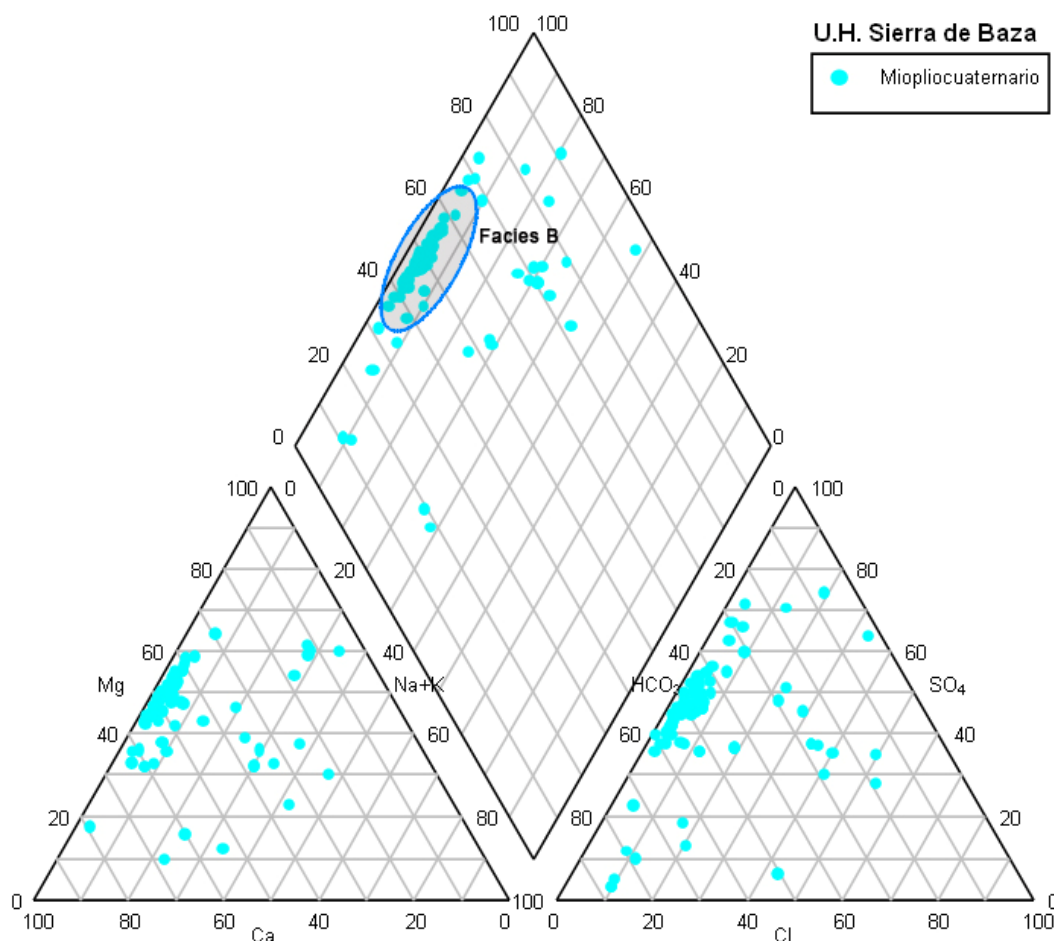
**La hidrofacies A** corresponde a aguas sulfatadas cálcico-magnésicas con una influencia importante del complejo aniónico  $\text{HCO}_3^-$ . A esta hidrofacies pertenecen las muestras procedentes de la subunidad de Hernán Valle y las más orientales de la subunidad de Blanquizaes.

**La hidrofacies B** son aguas con menos sulfatos que las anteriores, por lo que se las puede clasificar como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas. A esta hidrofacies pertenecen las muestras procedentes de la subunidad Nevado Filábride.

**La hidrofacies C** son aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas, en las que prácticamente desaparece la influencia del anión sulfato, predominando el ión  $\text{HCO}_3^-$ . A esta hidrofacies pertenecen fundamentalmente las muestras procedentes de las subunidades de Quintana y Santa Bárbara, aunque también incluye muestras procedentes de varios manantiales que

drenan la subunidad de Blanquizaes. En general, esta hidrofacies es la menos evolucionada de las 3 identificadas en la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza.

Las 86 muestras procedentes del acuífero miopliocuaternal de la Unidad Hidrogeológica de Baza, también se han representado en los diagramas de Piper-Hill (Fig. 3. 7). De acuerdo con esta representación, las muestras pertenecientes a este acuífero presentan mayor dispersión, por lo que es más complejo diferenciar las hidrofacies predominantes.



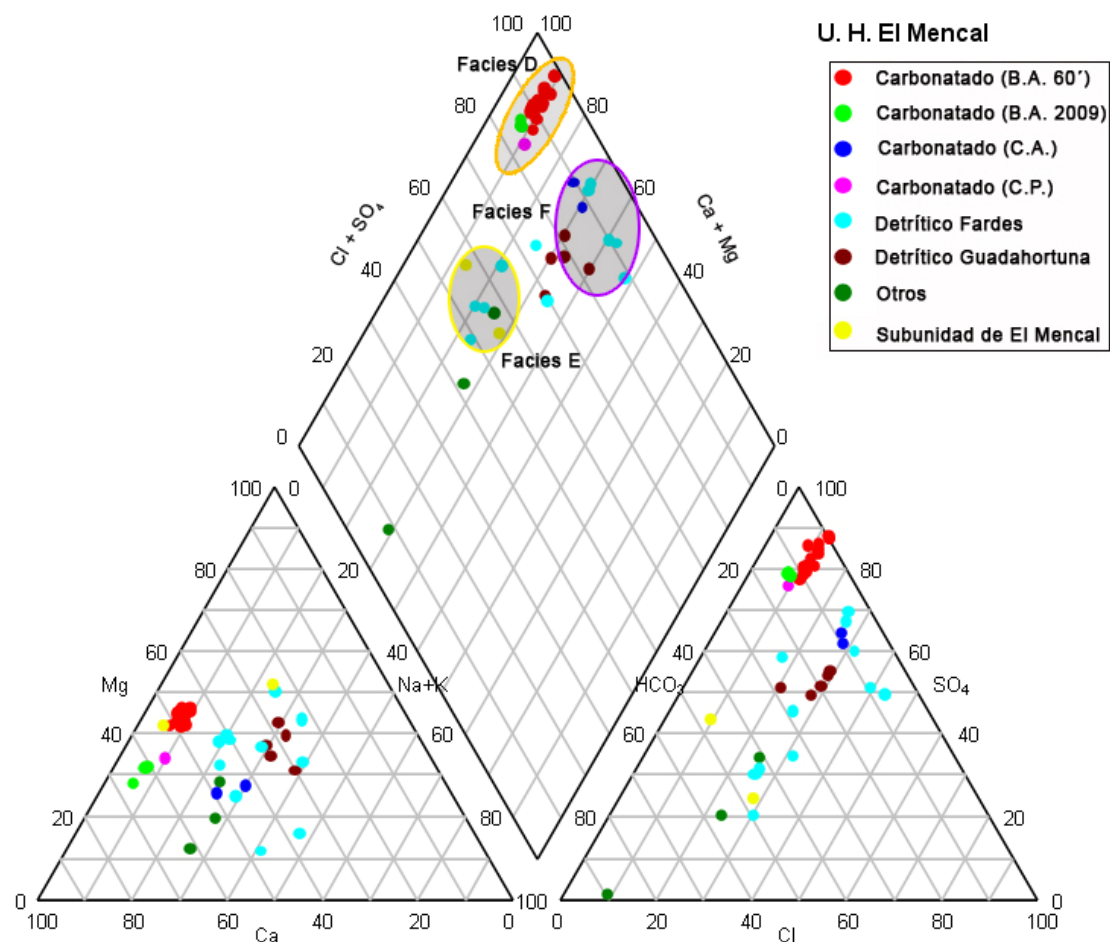
**Fig. 3. 7.** Representación sobre los diagramas de Piper-Hill de la composición química de las muestras del acuífero miopliocuaternal de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza, en el que puede observarse la gran dispersión de las muestras analizadas.

No obstante, a pesar de la dispersión de valores, hay un grupo importante de muestras cuyas características químicas son similares a las del grupo que forman la **hidrofacies B**, definida en los acuíferos carbonáticos de la Sierra de Baza. Es decir, son aguas bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas.

Las 41 muestras seleccionadas de la **Unidad Hidrogeológica de El Mencal** también se han clasificado de acuerdo con los acuíferos de los que proceden, de tal manera que 22 de ellas proceden de las subunidades o acuíferos carbonáticos, 16 de las subunidades o acuíferos detríticos, y las 3 restantes de otras subunidades. Al igual que para los casos anteriores, todas



estas muestras se han representado sobre los diagramas de Piper-Hill con el fin de diferenciar las posibles asociaciones hidroquímicas existentes en dicha Unidad Hidrogeológica. (Fig. 3. 8)



**Fig. 3. 8.** Representación sobre los diagramas Piper-Hill de la composición química (elementos mayores) de las muestras de la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, agrupadas por subunidades hidrogeológicas. (Leyenda: B.A. 60': Baños de Alicún años 60; B.A. 2009: Baños de Alicún 2009; C.A.: Cerro de Alicún; C.P.: Cerro Los Pradicos).

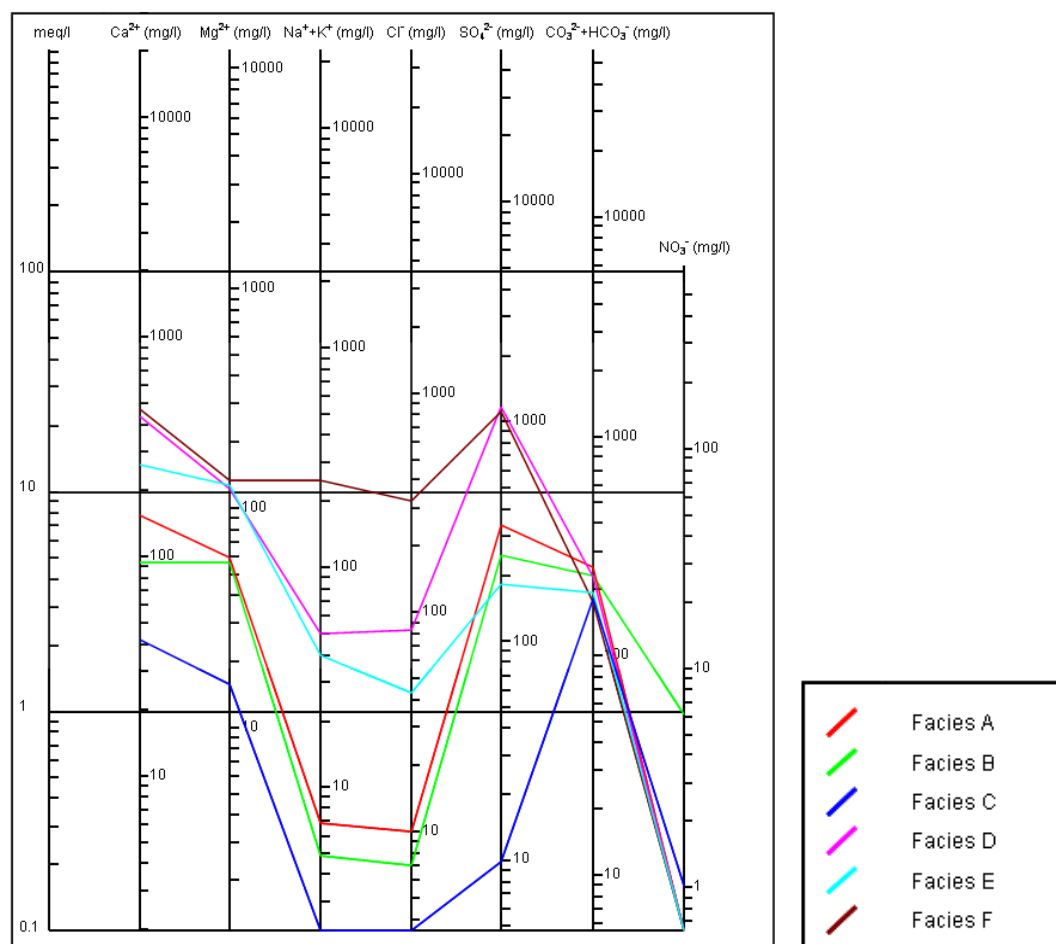
Al igual que en la Unidad Hidrogeológica de Baza, en la de El Mencil se han identificado también tres hidrofacies diferentes, denominadas D, E y F.

**La hidrofacies D** se clasifica como aguas sulfatadas cálcico-magnésicas y está representada en la subunidad de los Baños de Alicún. Todas las muestras que forman esta hidrofacies fueron tomadas directamente de los 5 manantiales termales de los Baños de Alicún, en el periodo comprendido entre los años 60 y el 2009.

**La hidrofacies E** está constituida por aguas sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, y a ella pertenecen las muestras que drenan la subunidad de El Mencil, así como varias muestras procedentes de los materiales detríticos que circundan dicha subunidad. Son muy similares a las muestras pertenecientes a la hidrofacies B de la Unidad Hidrogeológica de Baza, pero con un mayor contenido en Cl.

La **hidrofacies F** está compuesta por aguas con mayores contenidos en Na y Cl y se ha clasificado como una hidrofacies bicarbonatada-sulfatada-clorurada cálcico-sódica. A esta hidrofacies pertenecen las muestras de la subunidad del Cerro de Alicún, así como el agua del acuífero cuaternario detrítico de esta Unidad Hidrogeológica de El Mencil

Con el fin de aproximarse a la interpretación de los diferentes procesos que han tenido lugar durante la evolución de las aguas desde las posibles áreas de recarga (aguas menos evolucionadas) a las más evolucionadas, las hidrofacies identificadas se han representado sobre los diagramas de Schoeller-Berkaloff y de Stiff modificado (Figs. 3. 19 y 3. 20).



**Fig. 3. 9.** Representación sobre los diagramas de Schoeller-Berkaloff de las muestras más representativas de cada hidrofacies.

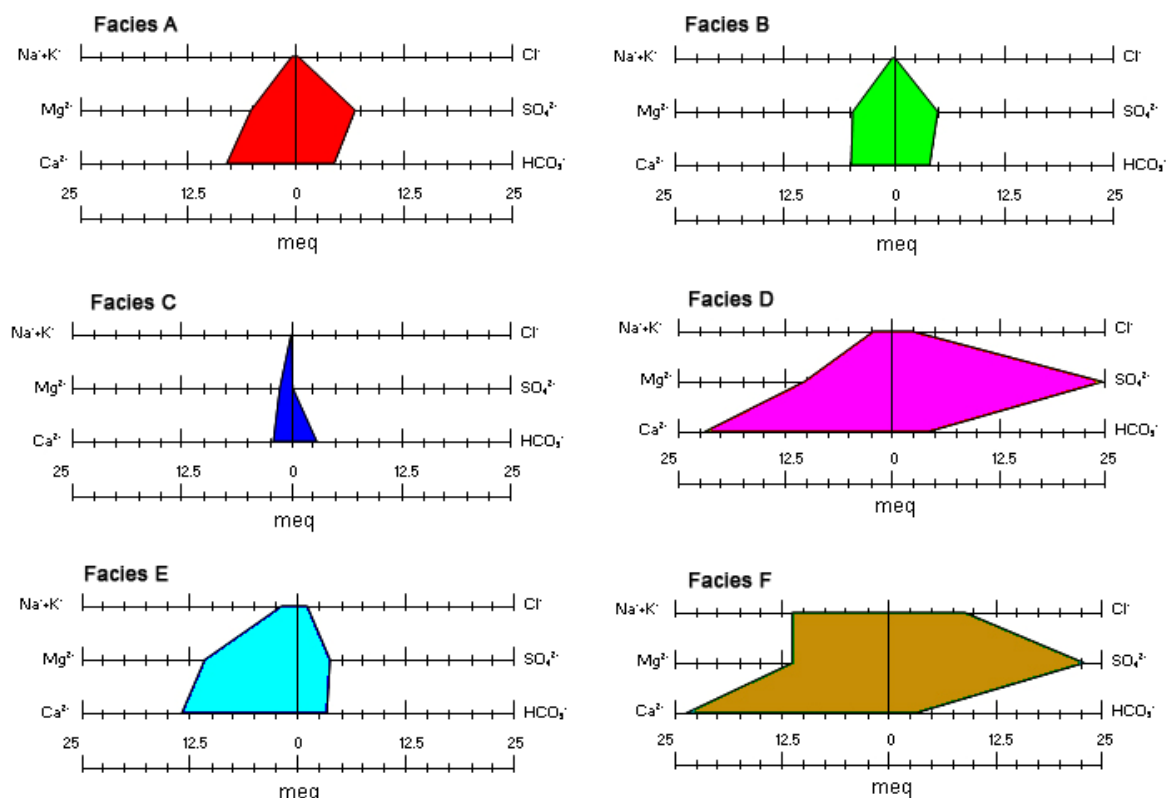


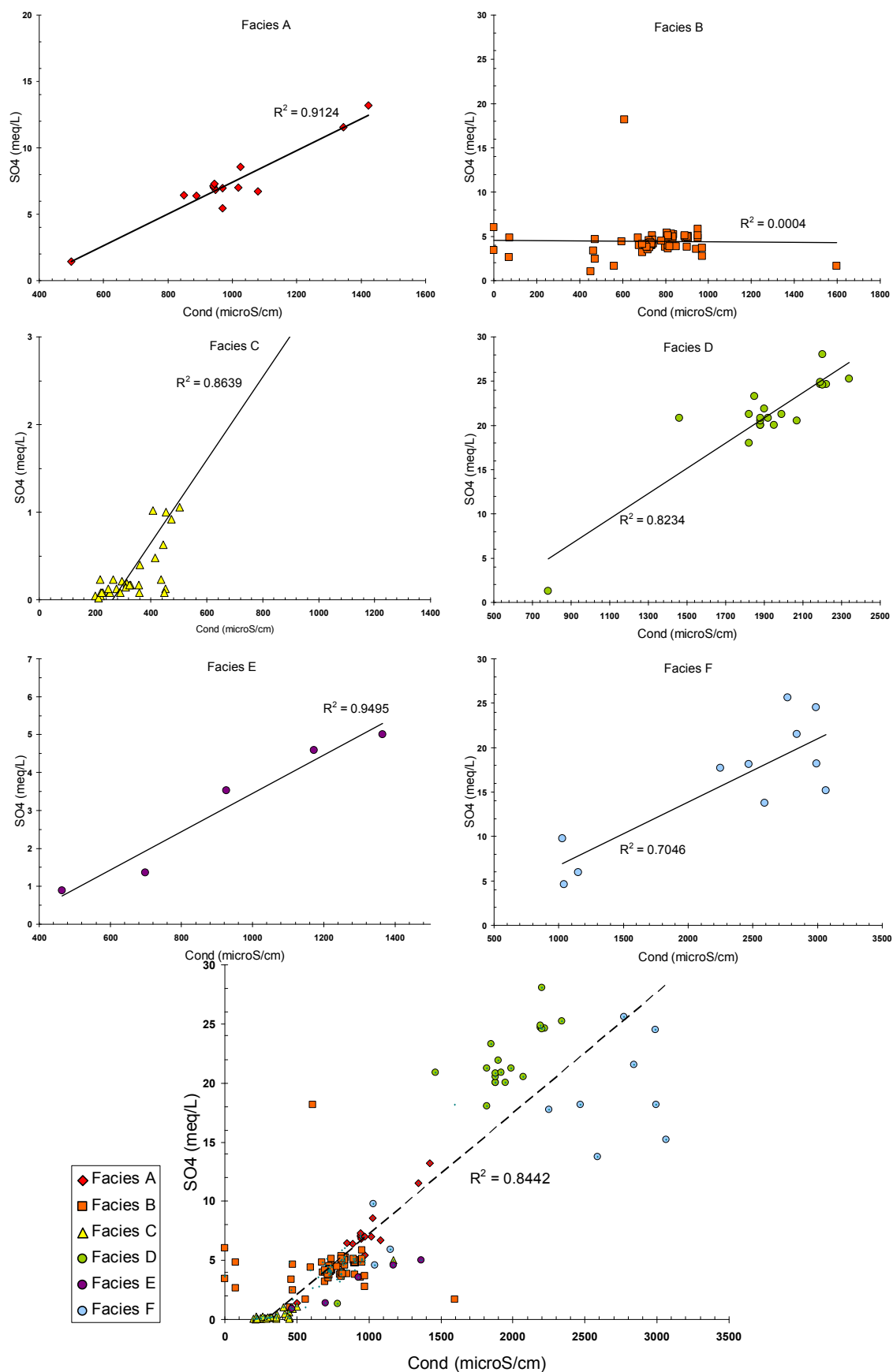
Fig. 3. 10. Representación sobre los diagramas de Stiff modificado de las muestras más representativas de cada hidrofacies.

#### 3. 4. 4. Relaciones Iónicas (Análisis Bivariante)

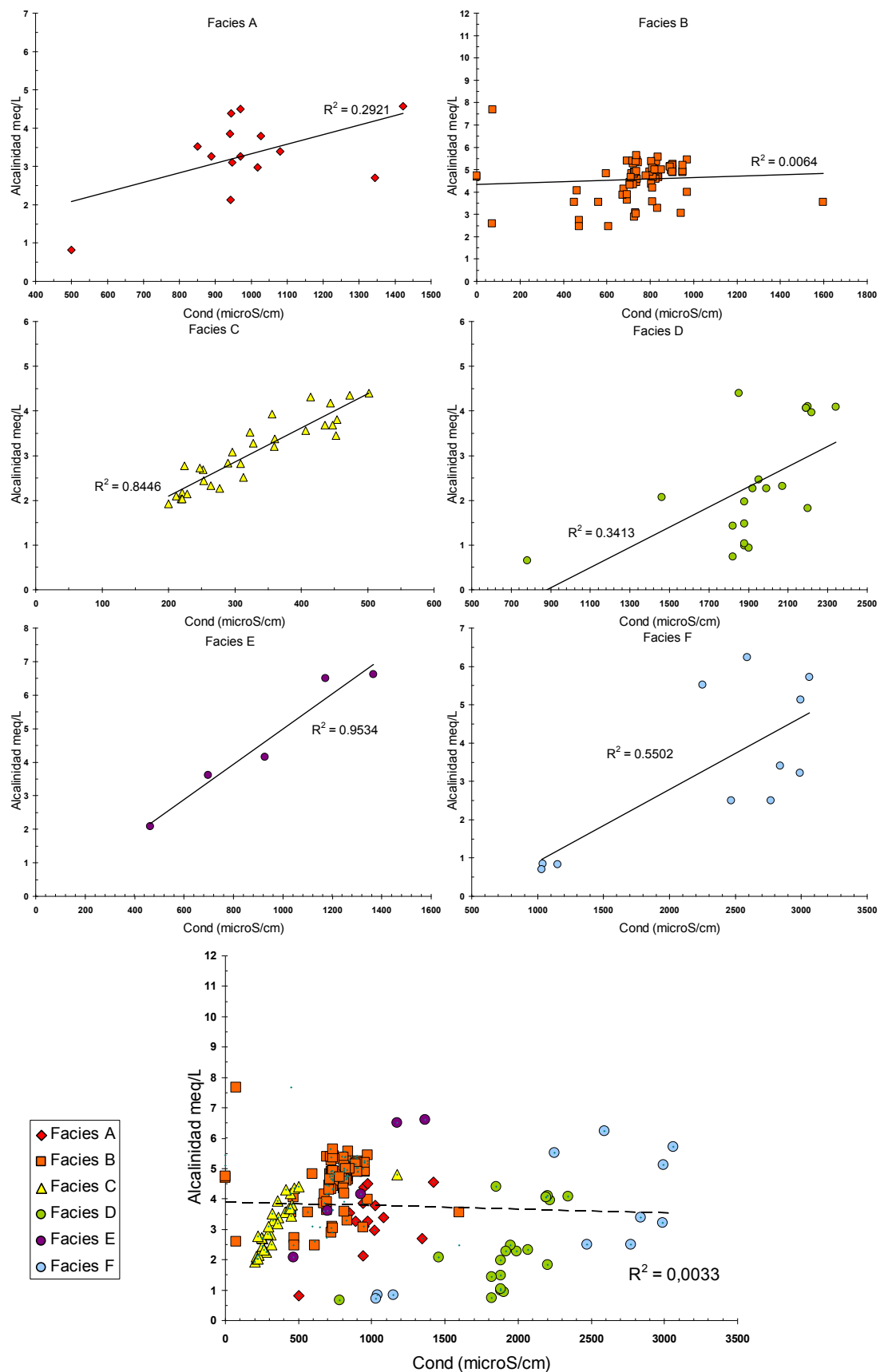
En la mayoría de los casos, las relaciones iónicas en las aguas facilitan el entendimiento de muchas de las reacciones fisicoquímicas que tienen lugar en el camino que recorren desde las zonas de recarga hasta las de descarga, reacciones que están dominadas por procesos de interacción agua/roca a lo largo de dicho recorrido (Herrera, 2001) En este caso, para evaluar la tendencia de algunas relaciones iónicas a medida que aumenta la salinidad del agua y, por lo tanto, el grado de evolución, se ha tomado como variable conservativa la conductividad eléctrica, haciéndose las representaciones entre ésta y los iones mayoritarios más importantes (Figs. 3. 11- 3. 16) para cada hidrofacies identificada.

En la Fig. 3. 11 se observa un ligero aumento del contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  frente a la conductividad en todas las hidrofacies, exceptuando en la del tipo B. Este aumento es más acusado en las muestras pertenecientes a las hidrofacies A y D, y más moderado en las de la F. Sin embargo, al estudiar las muestras de todas las hidrofacies en su conjunto, esta tendencia se hace más evidente y se observa un mayor aumento del contenido en  $\text{SO}_4^{2-}$  desde las muestras menos evolucionadas, correspondientes a las hidrofacies A, B, C y E, hasta las pertenecientes a las hidrofacies D y F. Estas últimas presentan, en su conjunto, los mayores contenidos en  $\text{SO}_4^{2-}$  de

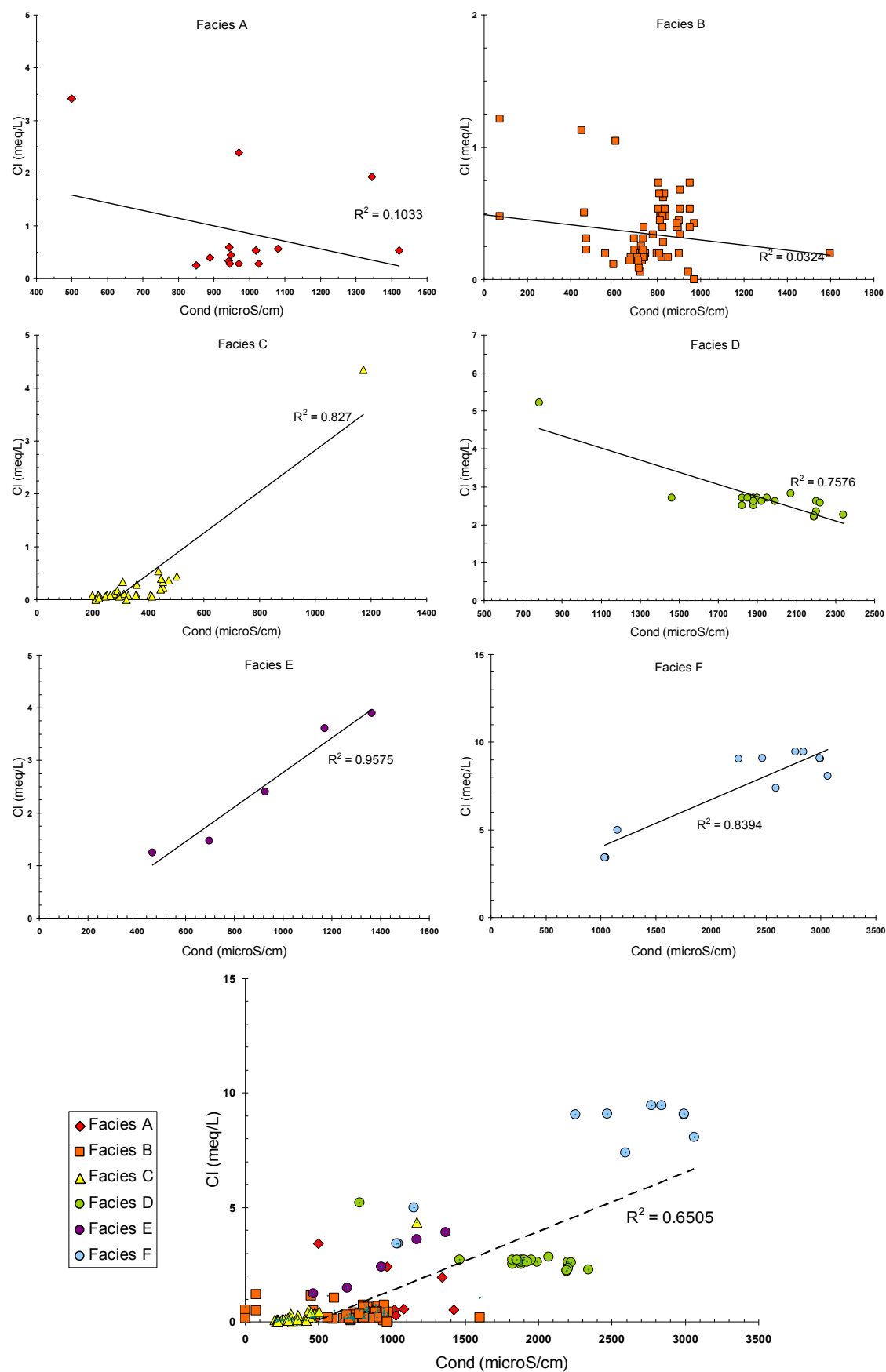
todo el sistema termal. En la Fig. 3. 12, en la que se representan las variaciones de la alcalinidad frente a la conductividad en cada hidrofacies se observa que, aunque la tendencia individual en cada hidrofacies es que esta variable aumenta a medida que las aguas van siendo más evolucionadas, la tendencia evolutiva general de todo el sistema no sigue dicha progresión, observándose cómo la alcalinidad de las aguas va disminuyendo ligeramente a medida que van evolucionando en el sistema. La evolución del contenido en Cl en cada una de las hidrofacies sigue una tendencia más variada que la de los aniones anteriormente discutidos (Fig. 3. 13), de manera que, en las hidrofacies C, E y F, este ión aumenta al hacerlo la conductividad, mientras que, en las hidrofacies A y D, esta tendencia se invierte. Sin embargo, la tendencia general es que la concentración de Cl aumente a medida que las aguas se hacen más evolucionadas.



**Fig. 3. 11.** Representación de la evolución de la concentración (meq/L) en  $\text{SO}_4^{2-}$  frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.



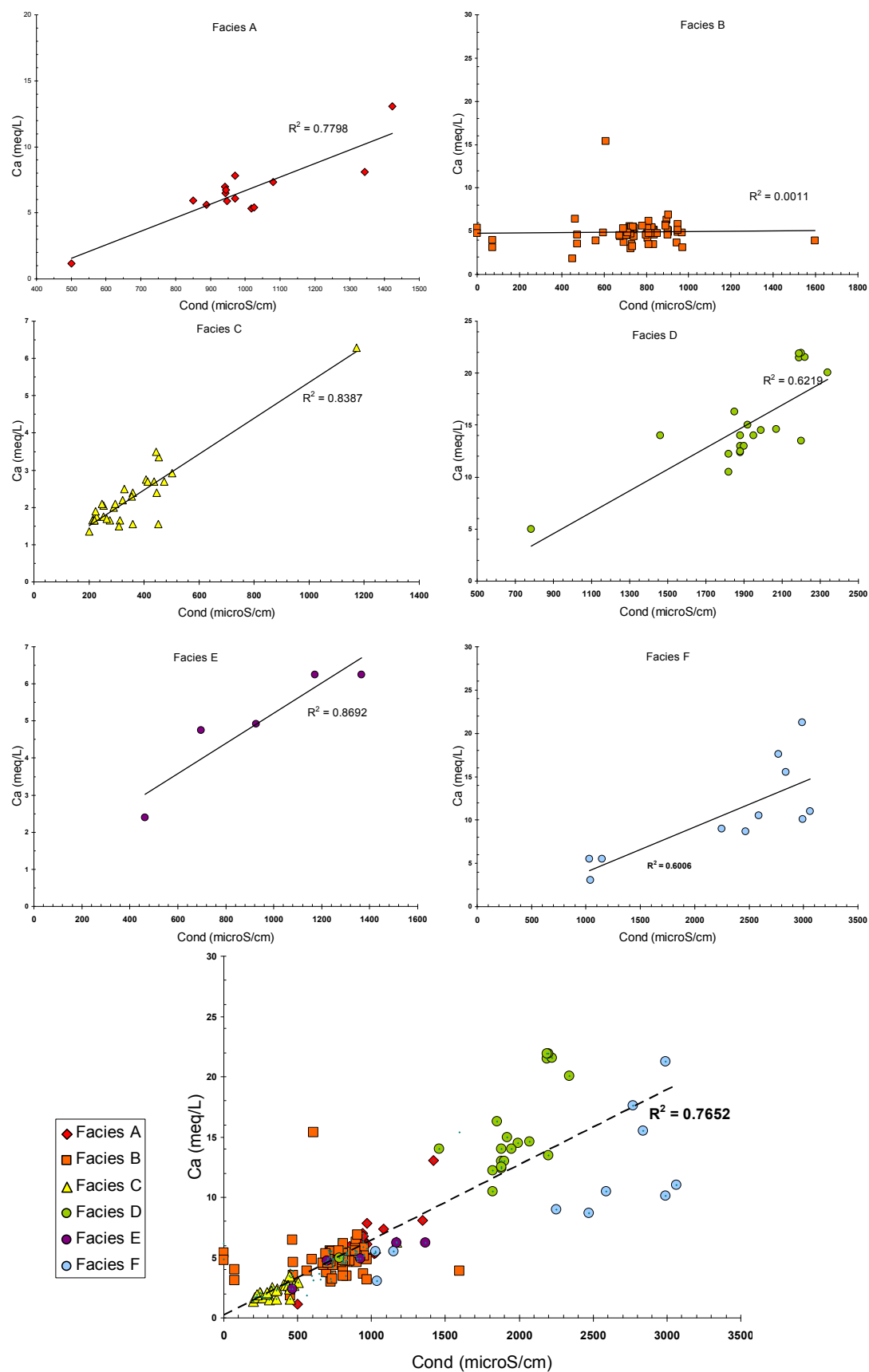
**Fig. 3. 12.** Representación de la evolución de la alcalinidad (meq/L) frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.



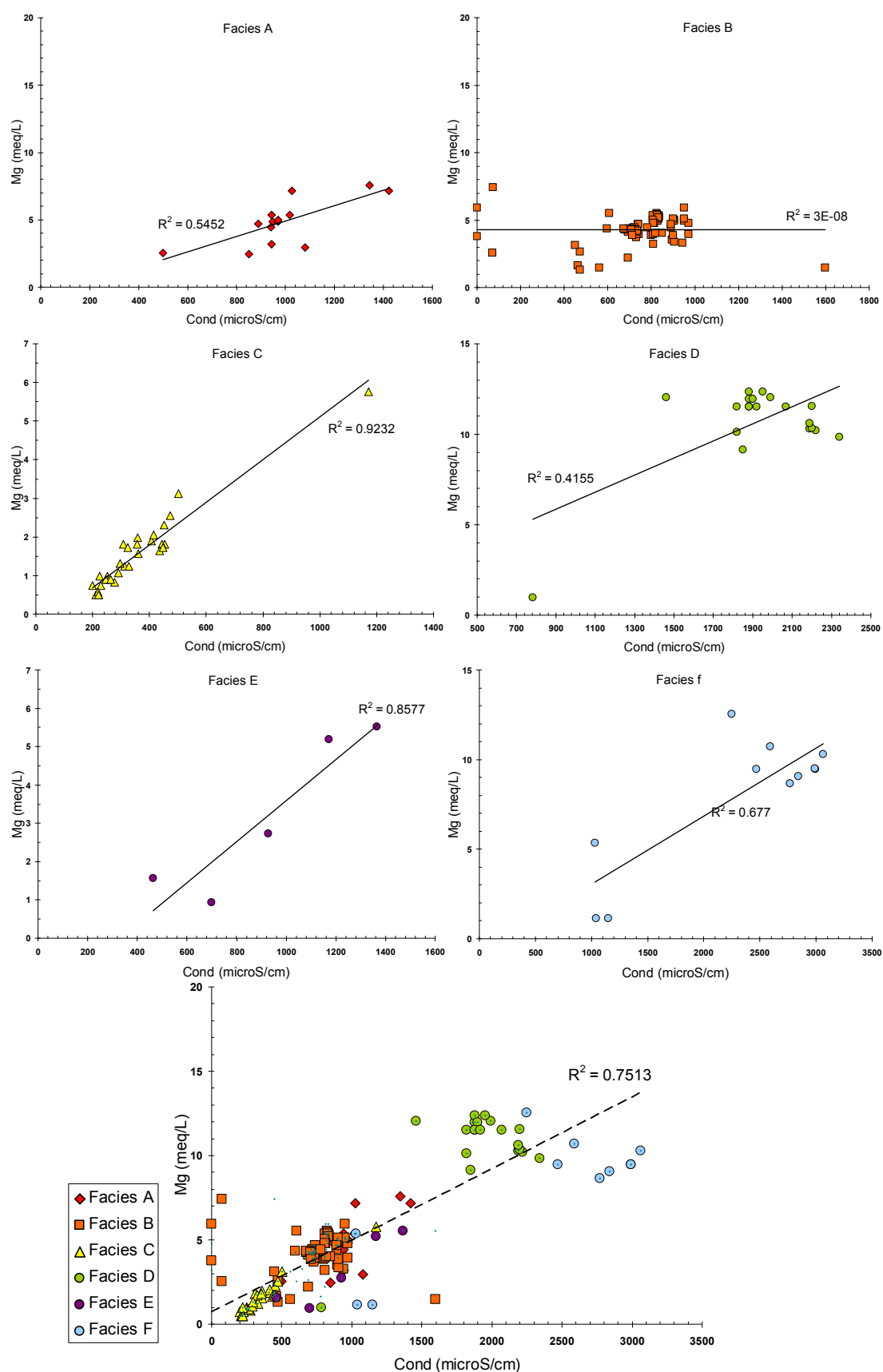
**Fig. 3. 13.** Representación de la evolución en la concentración de Cl (meq/L) frente a la conductividad (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.

Al igual que se ha realizado con los aniones mayoritarios, los cationes mayores se han representado también frente a la misma variable (ver Figs. 3. 14, 3. 15 y 3. 16). Así, en la Fig. 3. 14 en la que se representa el Ca frente a la conductividad, se observa una tendencia muy similar a la descrita previamente para la evolución del  $\text{SO}_4^{2-}$ , en la que la concentración de este elemento aumenta al hacerlo la conductividad de cada hidrofacies, excepto en la del tipo B. Esta tendencia individual queda refrendada en el último gráfico de la Fig. 3. 14, en el que se representa la evolución de todo el sistema, y en el que se hace más evidente el aumento del Ca desde las hidrofacies menos (A, B, C y E) a las más evolucionadas (D y F). Igualmente, en los gráficos de la Fig. 3. 15 se observa que el contenido en Mg presenta la misma tendencia que la del Ca, tanto en cada hidrofacies como en todo el sistema considerado en su conjunto. Para el caso del Na+K (Fig. 3. 16) se observa una tendencia algo diferente, ya que, salvo para las muestras de la hidrofacies del tipo F, no se aprecia un claro aumento de la conductividad al aumentar el contenido en ambos alcalinos. Al analizar el último gráfico de la Fig. 3. 16, en el que se representa la evolución de todas las hidrofacies, se observa que las muestras de la hidrofacies F son las que no siguen la tendencia evolutiva general, ya que su concentración en estos elementos es muy superior al de las otras hidrofacies.

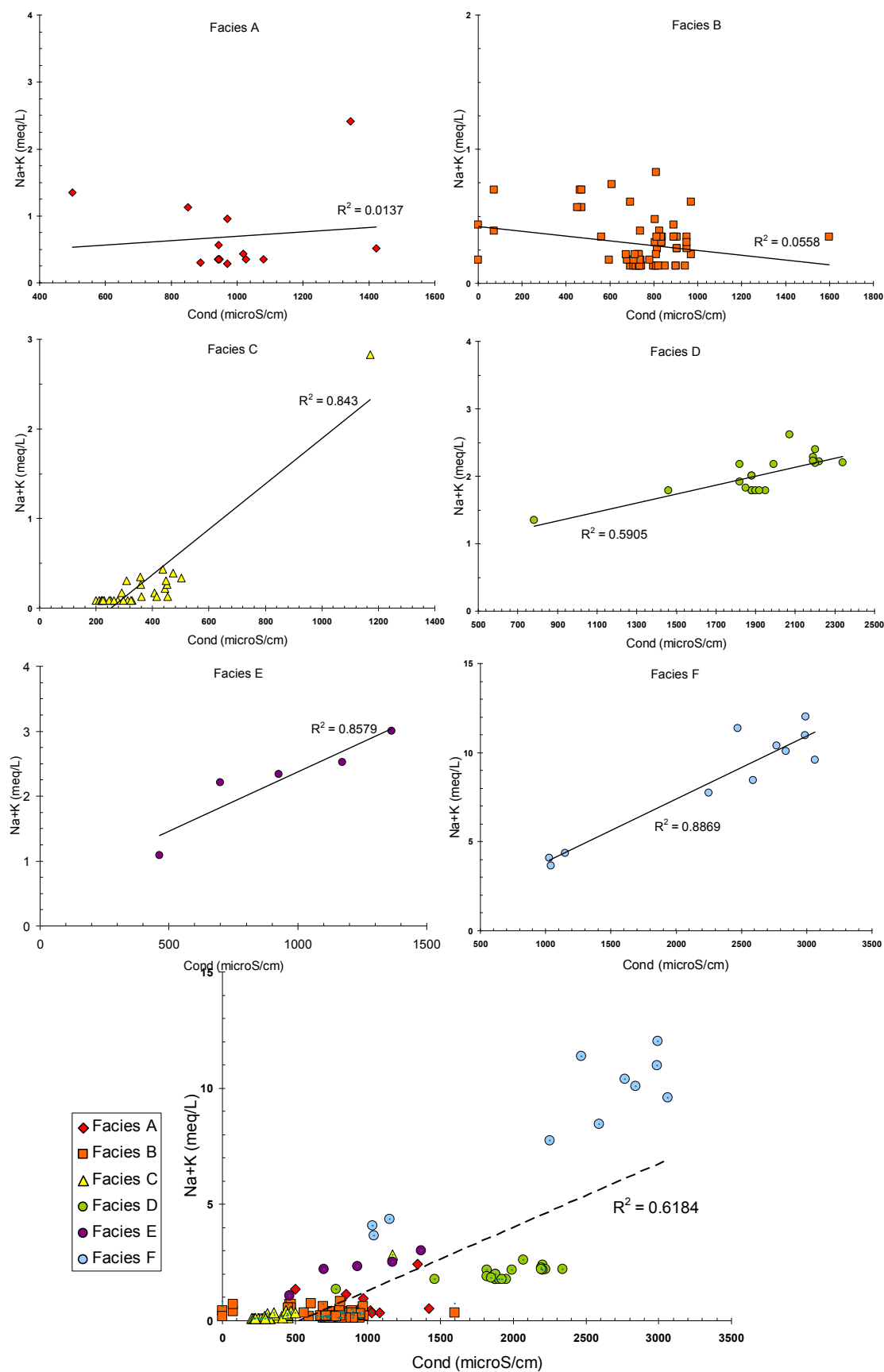




**Fig. 3. 14.** Representación de la evolución de la concentración en Ca (meq/L) frente a la conductividad (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas en la zona.

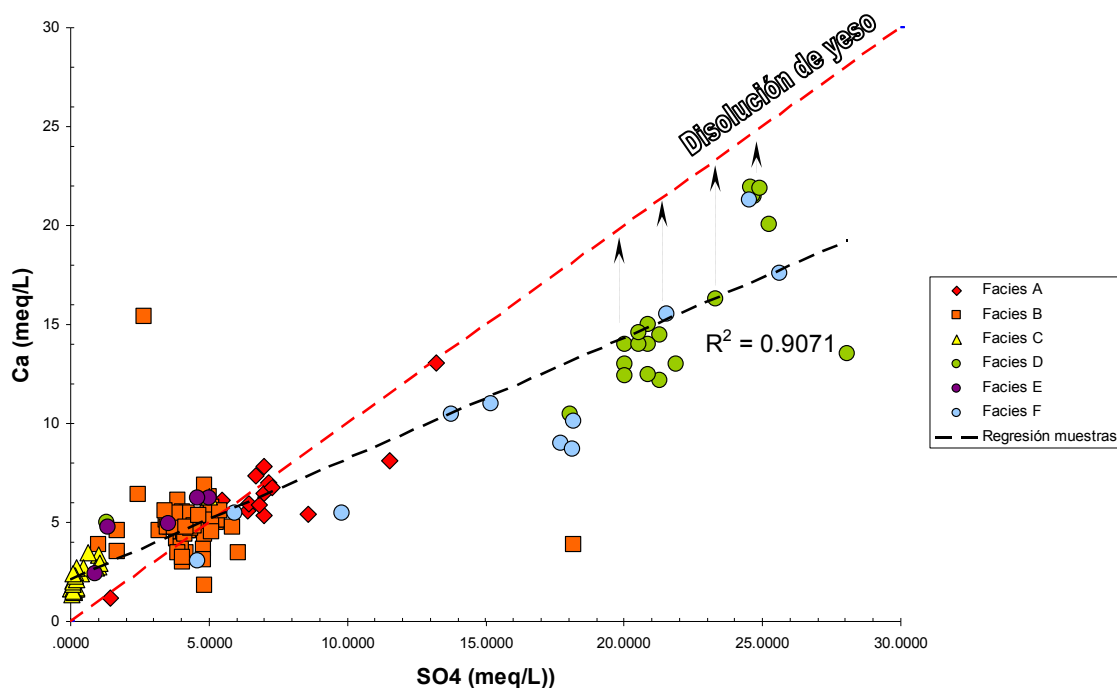


**Fig. 3. 15.** Representación de la evolución de la concentración en Mg (meq/L) frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.



**Fig. 3. 16.** Representación de la evolución de la concentración en Na+K (meq/L) frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas

A la vista de estos resultados preliminares, se consideró oportuno representar, en un gráfico de dispersión, la relación entre los dos iones que siguen, en la mayoría de las hidrofacies, la tendencia creciente, y que son el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el Ca (Fig. 3. 17)



**Fig. 3. 17.** Relación entre el Ca y el  $\text{SO}_4^{2-}$  para las muestras de cada hidrofacies. La recta roja en discontinuo representa el proceso de disolución del yeso y/o anhidrita. La recta discontinua en negro representa la recta de regresión de las muestras del sistema estudiado.

En la Fig. 3. 17 puede observarse que, en general, las muestras del sistema (recta negra) se sitúan muy próximas a la recta teórica de disolución del yeso (recta roja), sobre la que se deberían localizar las muestras cuya evolución hidrogeoquímica estuviese controlada exclusivamente por la disolución del yeso y/o la anhidrita. Sin embargo, conviene destacar que las muestras más evolucionadas tienen una relación  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  menor que la que le debería corresponder si su evolución hubiese estado exclusivamente condicionada por la disolución de sulfatos cálcicos hidratados o anhidros. Por lo tanto, este hecho sugiere que han debido existir otros procesos adicionales que, durante la evolución de las aguas, retiraran el Ca del sistema y, como consecuencia, expliquen el desplazamiento (flechas negras en Fig. 3. 17) de las muestras por debajo de la recta teórica de disolución del yeso y/o la anhidrita. Como se verá más adelante, los únicos procesos capaces de justificar este “defecto” en Ca son: i) la precipitación de minerales cálcicos, como la calcita, y ii) la disolución de minerales sulfatados no cálcicos que serían los responsables de aportar iones  $\text{SO}_4^{2-}$  a las aguas, sin que se modificara el contenido de Ca. Una posibilidad para explicar este fenómeno sería considerar

que la precipitación de travertinos en la salida de los manantiales termales de Alicún es la responsable de la captura del Ca del sistema.

### 3. 4. 5. Análisis Multivariante

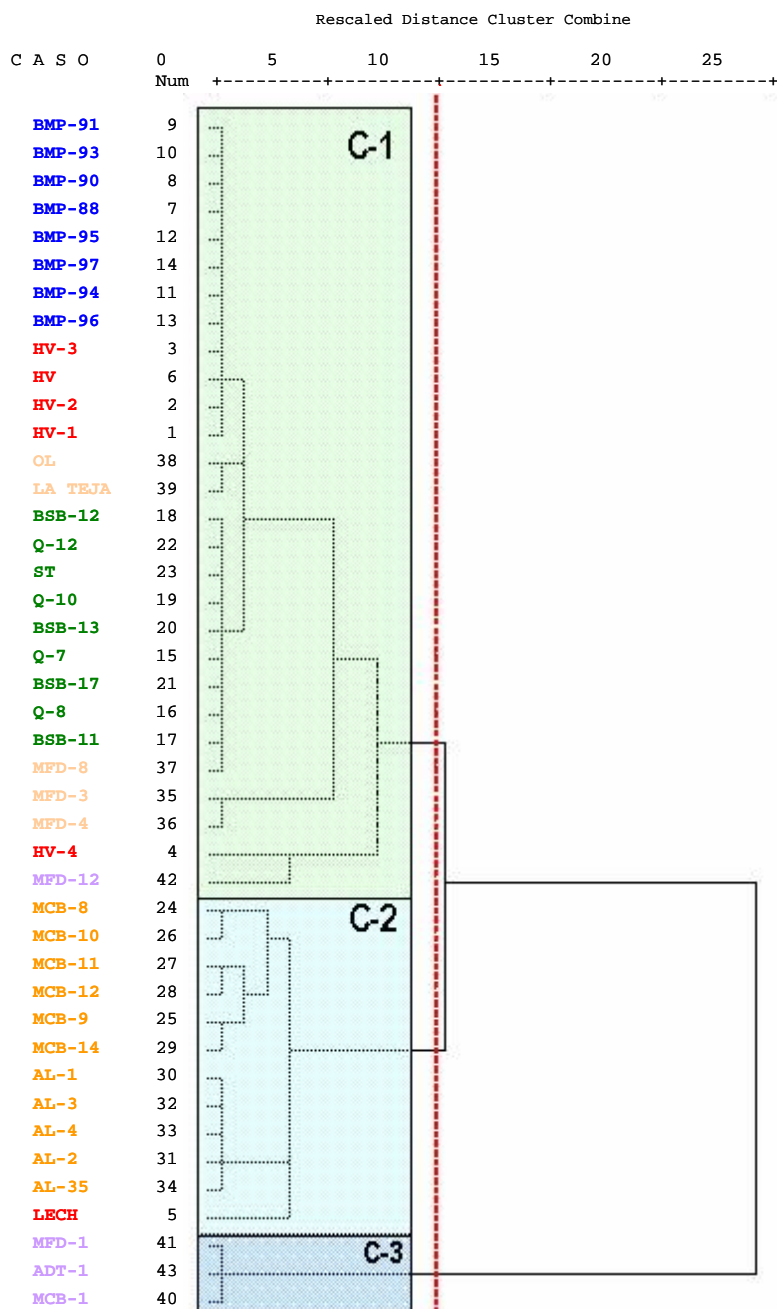
El principal objetivo de este tipo de análisis es disminuir el número de muestras y de variables con el fin de que la información adquirida a partir de los datos originales pueda explicarse de una manera simple, clara y concisa (Herrera, 2001)

Para estudiar las relaciones existentes entre las muestras se ha utilizado **el análisis cluster o de conglomerados**, mientras que para analizar las relaciones entre las distintas variables químicas y fisicoquímicas de las muestras se ha realizado **el análisis factorial por el método de Componentes Principales (ACP)**.

#### *a. El análisis cluster*

Este análisis tiene por objetivo encontrar los grupos similares de muestras, agrupándolas en conglomerados. Para ello, se han seleccionado las variables más significativas de cada muestra, se ha definido la proximidad entre cada muestra como paso previo para identificar los diferentes elementos de cada conglomerado, y se ha seleccionado el criterio para agrupar cada elemento en su correspondiente conglomerado. Siguiendo los criterios de Davis (1973) y Moral et al. (1984), el parámetro de distancia utilizado a la hora de agrupar los diferentes casos ha sido el cuadrado de la distancia euclidiana. Las variables seleccionadas para el análisis han sido: la conductividad eléctrica, la alcalinidad y la concentración en Cl, K, Mg, Na,  $\text{SO}_4^{2-}$  y Ca. Entre las variables fisicoquímicas, se han descartado el pH y la  $T^a$  por desconocerse el método de medida empleado en las muestras de la base de datos del IGME. Además, al disponer de 206 muestras, fue necesario, para hacer el cluster jerárquico, en el cual el número máximo de muestras que puede analizar es de 100, seleccionar aleatoriamente el 25% de las muestras pertenecientes a las 6 hidrofacies diferenciadas. Finalmente, las muestras se representaron en un dendrograma que ha permitido visualizar las que están más relacionadas entre sí, así como los distintos conglomerados formados por ellas.

El resultado más importante obtenido del análisis cluster jerárquico es el dendrograma (Fig. 3. 18) que agrupa las muestras en tres conglomerados, según las variables químicas y fisicoquímicas que las caracterizan.



**Fig. 3. 18.** Dendrograma resultante del análisis cluster a partir de la distancia euclídea al cuadrado. En él se observan 3 conglomerados (C-1, C-2 y C-3) que independizan las muestras con características químicas y fisicoquímicas similares.

**En el conglomerado C-1**, en el que se agrupan las muestras pertenecientes a las hidrofacies A, B y C, que son las identificadas en la Unidad Hidrogeológica de Baza, se observa también la existencia de dos subgrupos que están compuestos, el primero, por las muestras de las hidrofacies A y B, y el segundo, por las de la hidrofacies C. Conviene destacar además que las muestras pertenecientes a la hidrofacies E y una muestra de la hidrofacies F, ambas

pertenecientes a la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, están incluidas en este primer conglomerado.

**El conglomerado C-2** está formado casi exclusivamente por las muestras de la hidrofacies D, que es la que caracteriza a los 5 manantiales de Alicún de las Torres. Al igual que para el conglomerado C-1, se observa también la existencia de dos subgrupos formados, respectivamente, por las muestras tomadas y analizadas en la década de los 60 por el IGME, y por las tomadas y analizadas en el año 2009 para el desarrollo de este trabajo. Dentro de este conglomerado aparece también incluida la muestra LECH perteneciente a la hidrofacies A.

**En el conglomerado C-3** se agrupan exclusivamente las muestras pertenecientes a la hidrofacies del tipo F.

#### ***b. Análisis de los Componentes Principales (ACP)***

Este análisis es un método esencialmente descriptivo que permite transformar un conjunto numeroso de variables en otro con un número menor de componentes (variables) independientes entre sí, de manera que sólo algunas expliquen la mayor parte de la varianza de los datos originales (Camacho, 1995). Las variables seleccionadas para este análisis han sido las mismas que las empleadas en el análisis cluster.

El procedimiento habitual para realizar este tipo de análisis es el siguiente: i) *valorar la matriz de correlaciones entre las variables*, lo que permite decidir la conveniencia o no de realizar el ACP; ii) *extraer los componentes o factores identificados*, que son las variables subyacentes que agrupan algunas de las variables originales; iii) *rotar los factores*, al objeto de facilitar la interpretación gráfica de los resultados; y iv) *tipificar los nuevos factores o componentes*, con el fin de valorar las muestras en función de los nuevos componentes o factores creados.

Los resultados de este análisis son: i) el gráfico de sedimentación que permite decidir el número de componentes necesarios para explicar cada caso; ii) el porcentaje total de la varianza que explica cada componente creado; iii) la matriz de componentes que, mediante el análisis de los pesos factoriales, permite decidir a qué componente pertenece cada una de las variables originales; iv) el porcentaje de cada variable que queda explicado por los componentes (comunalidades); y v) el gráfico de Componentes Principales en el espacio rotado, el cual representa cómo se agrupan las variables originales.

Para aplicar este análisis multivariante se usaron todas las muestras disponibles, que, como se dijo anteriormente, son 206 y que pertenecen a las 6 hidrofacies identificadas. Para ello, se realizaron primero las matrices de correlaciones de las muestras de cada una de las hidrofacies identificadas. Dado que el resultado fue similar al obtenido mediante la matriz de correlaciones

de todas las muestras (206), se consideró oportuno trabajar sobre esta última matriz (Tabla 3. 3).

**Tabla 3. 3.** Matriz de correlaciones de las variables seleccionadas y sus correspondientes gráficos de dispersión.

	ALCM...	CAMEQ	CE	CLMEQ	KMEQ	MGMEQ	NAMEQ	SO4MEQ
ALCM...								
CAMEQ	0.25							
CE	0.04	0.82						
CLMEQ	-0.26	0.47	0.74					
KMEQ	-0.24	0.33	0.59	0.70				
MGMEQ	0.21	0.70	0.80	0.46	0.26			
NAMEQ	-0.24	0.44	0.72	0.92	0.79	0.44		
SO4MEQ	0.01	0.75	0.89	0.59	0.41	0.83	0.56	

**Leyenda**

Grado de correlación  
Significancia 0.95

Muy alta

Alta

Moderada

Débil

Muy débil

Nula

De la Tabla 3. 3, en la que están recogidos los coeficientes de correlación de Pearson y representados los gráficos de dispersión de una variable frente a otra, se deduce que las mayores correlaciones ( $R > 0.82$ ), en color rosa en la Tabla 3. 3, son las que presentan los pares: Cl-Na ( $0.92$ );  $\text{SO}_4^{2-}$ - Conductividad ( $0.89$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$ -Mg ( $0.83$ ). A su vez, se han considerado como buenas las correlaciones con un valor de R comprendido entre  $0.82$  y  $0.7$ , en rojo en la Tabla 3. 3. Este rango de correlación lo presentan los pares de variables Conductividad-Ca ( $0.82$ ), Conductividad-Mg ( $0.8$ ), Conductividad-Na ( $0.72$ ), Cl-K ( $0.7$ ), Ca-Mg ( $0.7$ ), Na-K ( $0.79$ ) y Ca-  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $0.75$ ). El resto de variables tienen un coeficiente de correlación  $< 0.7$  por lo que no se han tenido en cuenta.

La Tabla 3. 4, calculada mediante el ACP indica que existen 2 componentes que explican el 75.2 % de la varianza total. El componente 1 explica el 60.99 %, mientras que el 2 explica el 14.22 %. La matriz de estructura (Tabla 3. 5 A), muestra que las variables con mayor peso sobre el primer componente son: Mg, Ca y  $\text{SO}_4^{2-}$ , mientras que el Cl, Na y, en menor medida, el K, son las de mayor peso sobre el componente 2. Además, de la Tabla 3. de comunalidades (Tabla 3. 5B) se deduce que, exceptuando la alcalinidad y el K, las variables consideradas quedan bien explicadas por los nuevos componentes creados, ya que aquellas tienen factores de extracción superiores a  $0.8$ .



**Tabla 3. 4.** Tabla de Varianza total explicada. En ella se resalta el porcentaje de la varianza total que explica cada uno de los nuevos componentes.

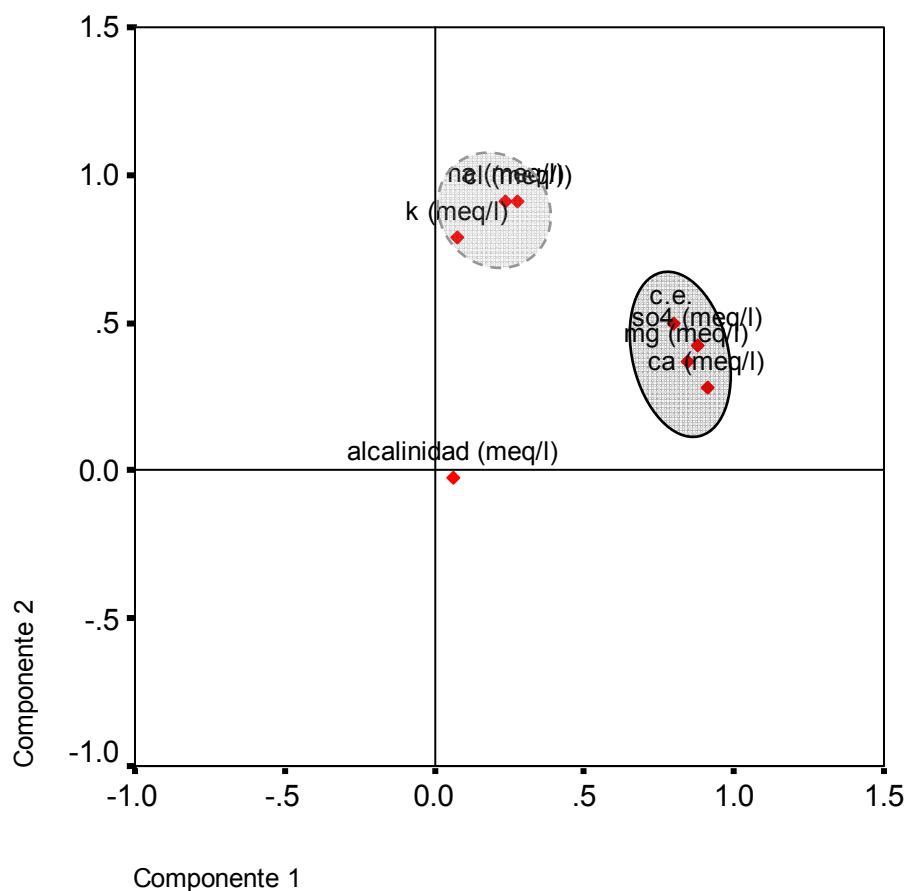
Componentes	Total	% de la varianza	% acumulado
1	4.879	<b>60.991</b>	60.991
2	1.138	<b>14.222</b>	75.213

**Tabla 3. 5.** A) Matriz de estructura en la que se recogen los coeficientes de estructura, los cuales indican el rango de correlación de las variables consideradas con cada componente creado. B) Tabla de comunalidades en la que aparecen todas las variables consideradas y su factor de extracción, el cual indica cómo quedan representadas las variables originales por los nuevos componentes creados.

A			B		
COEFICIENTES DE ESTRUCTURA	Componentes		COMUNALIDADES	Inicial	Extracción
	1	2			
C.E.	<b>.867</b>	.592	C.E.	1.000	.882
Alcalinidad (meq/L)	.058	-.018	Alcalinidad (meq/L)	1.000	.005
Na (meq/L)	.386	<b>.936</b>	Na (meq/L)	1.000	.892
K (meq/L)	.207	<b>.792</b>	K (meq/L)	1.000	.628
Mg (meq/L)	<b>.894</b>	.470	Mg (meq/L)	1.000	.850
Ca (meq/L)	<b>.943</b>	.387	Ca (meq/L)	1.000	.905
Cl (meq/L)	.425	<b>.937</b>	Cl (meq/L)	1.000	.906
SO4 (meq/L)	<b>.935</b>	.528	SO4 (meq/L)	1.000	.950

En el gráfico de Componentes Principales en el espacio factorial rotado (Fig. 3. 19) se observa que las variables: conductividad eléctrica, Ca, Mg y  $\text{SO}_4^{2-}$  se agrupan en torno al componente 1 (eje de abscisas), mientras que el K, Na y Cl se agrupan en el componente 2 (eje de ordenadas). La alcalinidad no se explica por ninguno de estos dos nuevos componentes, lo cual era previsible de acuerdo con los valores de R recogidos en la matriz de correlaciones (ver Tabla 3. 3) y con los valores del coeficiente de estructura (ver Tabla 3. 5A)

Como consecuencia, **el componente 1** se puede describir como el factor que agrupa las variables que están influidas por los procesos de interacción agua/roca, que, en este caso, está fundamentalmente constituida por calcita, dolomita y yeso, minerales que son los responsables de la mayor o menor conductividad eléctrica de las aguas aquí estudiadas, y que además representa su grado de evolución. En cambio, **el componente 2** agrupa las aguas influenciadas por la disolución de sales tales como la halita y silvita, muy frecuentes en el substrato triásico de la unidad hidrogeológica de El Mencal.



**Fig. 3. 19.** Gráfico de Componentes Principales en el espacio factorial rotado mediante el método Oblimin con Kaiser. En él se observa cómo las variables se agrupan en torno a dos componentes principales. El componente 1 está resaltado en línea continua y el 2 en discontinua.

### 3. 4. 6. Resumen Preliminar

En resumen, en función de los datos obtenidos del tratamiento estadístico de los datos hidroquímicos de las aguas del sistema termal de Alicún de Las Torres, así como del modelo conceptual descrito en el apartado de hidrogeología, se sugiere que estas aguas presentan dos tendencias evolutivas bastante bien definidas según las líneas de flujo establecidas desde las dos áreas de recarga previamente establecidas: la Subunidad Hidrogeológica de El Mencal y la Subunidad Hidrogeológica de Blanquizaes (Fig. 3. 20), caracterizadas por las hidrofacies del tipo E y A, respectivamente, hasta las zonas de descarga en Alicún de Ortega (Facies del tipo F) y en los manantiales de Alicún de las Torres (hidrofacies tipo D), respectivamente. En conjunto, esta tendencia sigue la pauta de la secuencia evolutiva general de los iones mayores en aguas subterráneas de Chebotarev (1955), y observada también en otros sistemas naturales en los que los términos menos evolucionados, que son bicarbonatados (hidrofacies del tipo C), pasan progresivamente hacia términos más sulfatados (hidrofacies A y D) y relativamente más clorurados (hidrofacies F) (Freeze y Cherry, 1979; Plummer et al., 1990, Auqué et al., 2009)

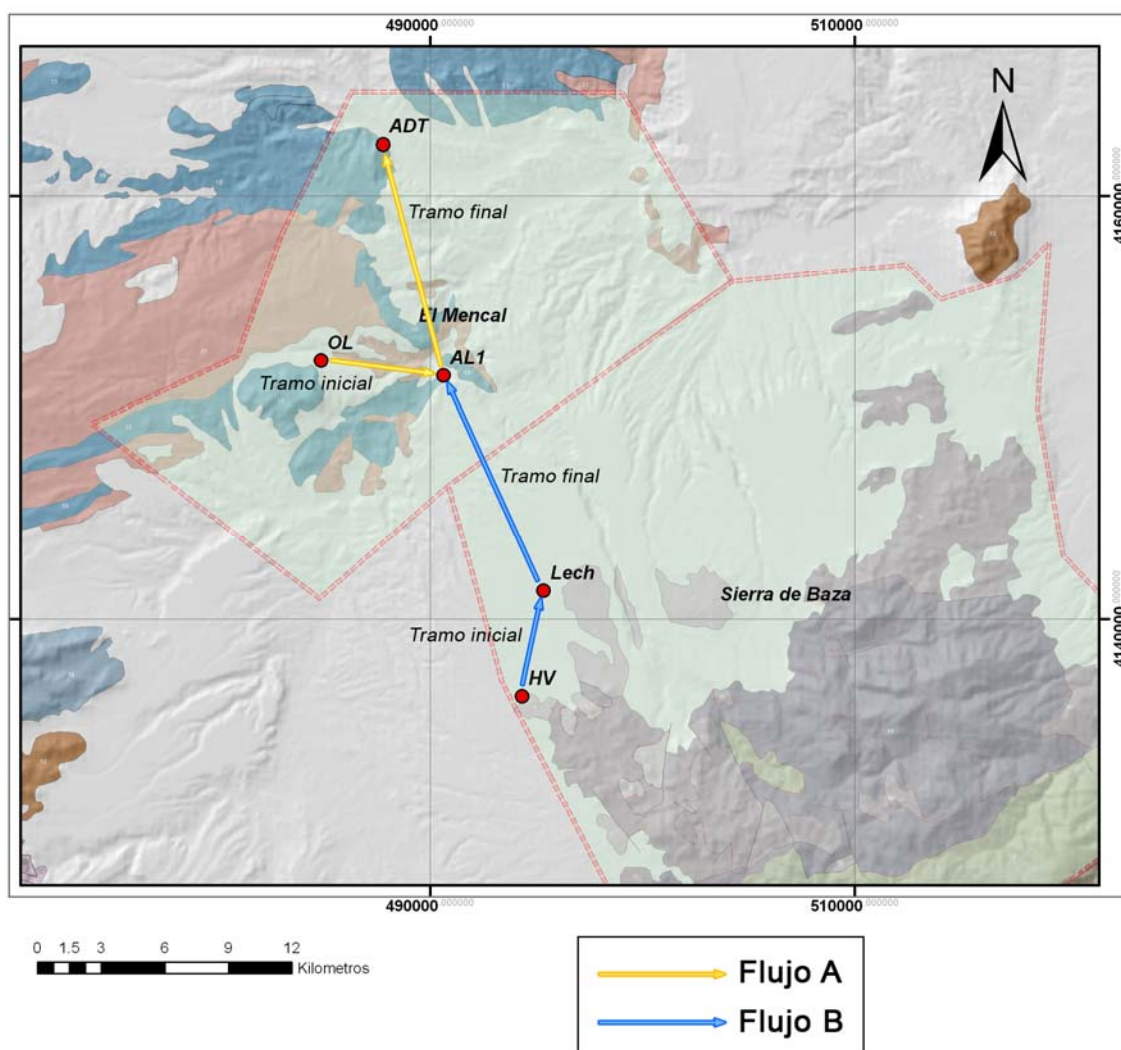


Fig. 3. 20. Mapa hidrogeológico donde aparecen representados por flechas las direcciones principales de los flujos hidrogeológicos en cada unidad y las muestras más representativas de cada una.

Por lo que se refiere a las hidrofacies identificadas se puede argumentar lo siguiente:

**La hidrofacies del tipo A**, que son aguas sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, parece estar originada por la interacción entre las aguas de recarga con los materiales de la subunidad de Blanquizaes. Esta hidrofacies se ha considerado como el término inicial y, por lo tanto, menos evolucionado de las aguas que posteriormente descargan en los manantiales de Alicún de las Torres como hidrofacies del tipo D (ver proceso 2 en la Fig. 3. 21). Además, la hidrofacies del tipo A posiblemente sea uno de los términos que, por procesos de mezcla con la hidrofacies del tipo C, origina la hidrofacies del tipo B (ver proceso 1 en la Fig. 3. 21)

**La hidrofacies del tipo B**, que son aguas con una composición química más variada que las anteriores y definidas como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas, puede haberse originado por varios procesos, ya que fundamentalmente pertenecen al acuífero miopliocuaternal, el cual, como ya se ha indicado, recibe aguas de recarga directa y de descarga subterránea procedentes de las distintas unidades litológicas que forman acuífero

carbonático Alpujárride de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza. Por tanto, su origen puede explicarse por una mezcla entre las aguas de la hidrofacies del tipo A, las de la hidrofacies del tipo C y las de recarga directa (ver proceso 1 en la Fig. 3. 21)

**La hidrofacies tipo C**, que son aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas que drenan los acuíferos carbonáticos Alpujárrides de las subunidades de Quintana y Santa Bárbara respectivamente, descargan en el acuífero miopliocuaternal, por lo que pueden mezclarse con las aguas procedentes de las subunidades de Hernán Valle y Blanquizaes, las cuales pertenecen a la hidrofacies del tipo A (ver proceso 1 en la Fig. 3. 21)

Por otra parte, de acuerdo con las relaciones iónicas representadas en las Figs. 3. 11 y 3. 14, se puede afirmar que la hidrofacies del tipo C tiende a aumentar su alcalinidad y su concentración en Ca, ya que sus aguas interaccionan directamente con materiales carbonáticos.

**La hidrofacies del tipo D**, que son las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres, clasificadas como sulfatadas cálcico-magnésicas, y con menor contenido en bicarbonato que las aguas de la hidrofacies A, son las más evolucionadas del sistema, al igual que las aguas que descargan en la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega. El agua de esta hidrofacies es la que, por evolución, procede de la unidad carbonática de Blanquizaes (ver proceso 2 en la Fig. 3. 21).

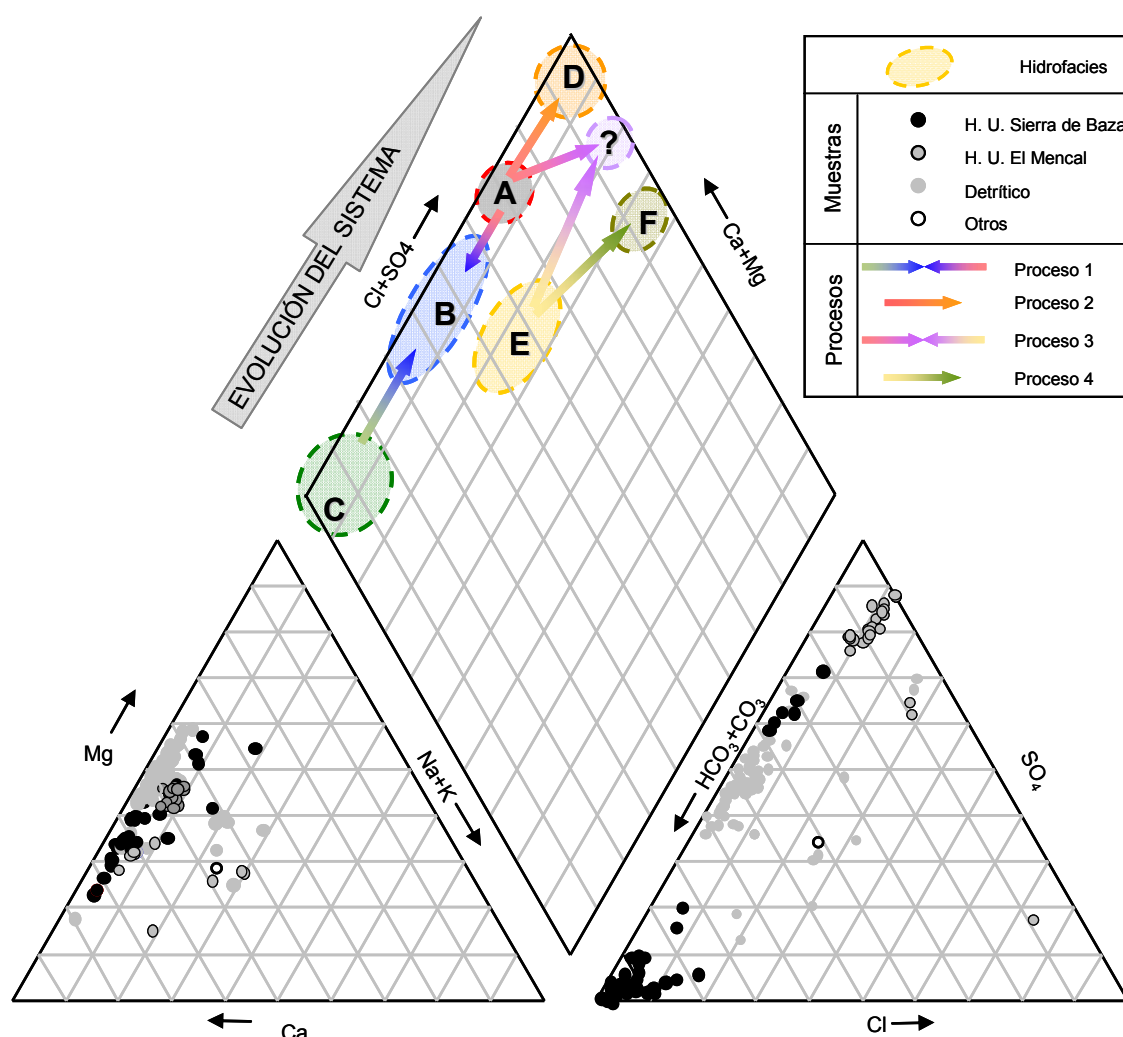
Al igual que se ha hecho para la hidrofacies anterior, el análisis de las relaciones iónicas de las muestras pertenecientes a las hidrofacies A y D muestra que ambas hidrofacies siguen siempre tendencias análogas, siendo las pendientes de sus respectivas rectas de regresión prácticamente paralelas. En general, se puede afirmar que estas aguas, al evolucionar, incrementan sus concentraciones en  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca y Mg. El contenido en Cl y Na es siempre bajo, aunque aumenta ligeramente desde las hidrofacies tipo A a la D. De estos hechos se deduce que son aguas que han interaccionado con yesos y, en menor medida, halita, enriqueciéndose, por tanto, en los cationes y aniones de estas sales. Dado que los materiales del manto de Blanquizaes son los que contienen estos minerales, se sugiere que las aguas de esta hidrofacies tuvieron que interaccionar con dichos materiales. De esta manera puede explicarse que estas aguas sean eminentemente sulfatadas cálcico-magnésicas.

**La hidrofacies del tipo E**, que se clasificaron como sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, drena la Subunidad de El Mencal, además de estar representada en los materiales detríticos circundantes a dicha Subunidad. Esta hidrofacies fue considerada en el modelo conceptual como uno de los posibles orígenes de las aguas del manantial de Alicún de las Torres, pero su bajo contenido en Cl y Na (ver Figs. 3. 13 y 3. 16) impide establecer una conexión hidráulica entre el acuífero carbonático Alpujárride y el de la subunidad de El Mencal,

ya que este proceso de mezcla daría lugar a una hidrofacies intermedia entre la D y la F (ver proceso 3 en la Fig. 3. 21)

**La hidrofacies del tipo F**, clasificada como bicarbonatada-sulfatada-clorurada cálcico-sódica, está compuesta por las aguas con mayores contenidos en Na y Cl del sistema termal.

Del análisis de los gráficos de las Figs. 3. 11 a 3. 16 se desprende que las muestras pertenecientes a la hidrofacies del tipo F presentan una evolución totalmente diferente al resto de las hidrofacies identificadas. En ésta, los elementos que tienden a aumentar son fundamentalmente el Cl, el Na y, en menor medida, el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el Ca. Esta tendencia evolutiva se puede explicar por la interacción de las aguas procedentes de la subunidad de El Mencal (hidrofacies del tipo E) con los materiales salinos de su sustrato triásico, concretamente del Keuper (ver proceso 4 en la Fig. 3. 21)



**Fig. 3. 21.** Diagramas de Piper-Hill en el que aparecen representadas los 6 tipos de hidrofacies identificadas, así como las relaciones entre ellas y las posibles pautas de evolución. Los colores de las flechas representan los términos inicial y final de cada tendencia evolutiva. Proceso 1: mezcla de aguas del tipo A y C. Proceso 2: interacción de las aguas del tipo A con materiales yesíferos. Proceso 3: mezcla de aguas del tipo A y E. Proceso 4: interacción de las aguas del tipo E con materiales yesíferos y salinos del Keuper. Hidrofacies ? sería la hidrofacies resultante del proceso 3.

### 3. 5. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA

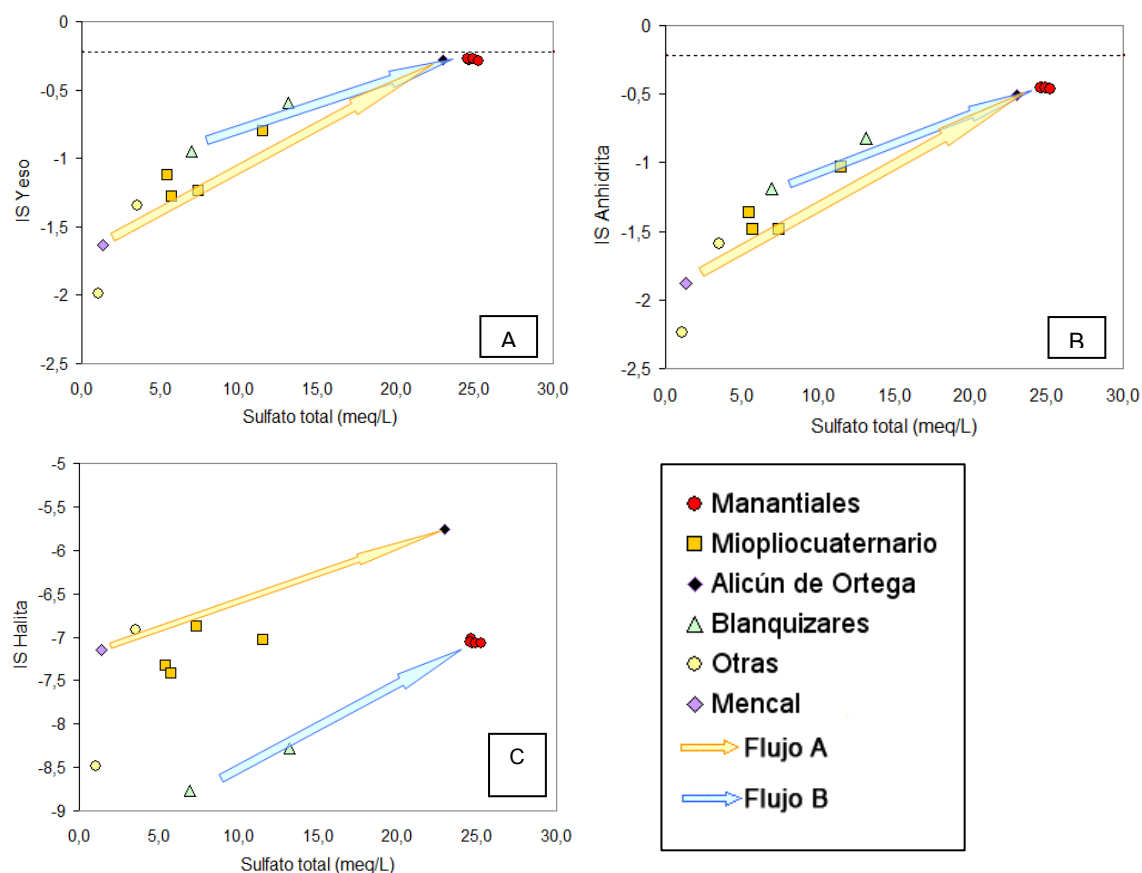
#### 3. 5. 1. Muestras

Para la modelización hidrogeoquímica sólo se han empleado los datos correspondientes a las aguas de 15 puntos localizados en las proximidades del balneario de Alicún de las Torres, y pertenecientes a las Unidades Hidrogeológicas de la Sierra de Baza y de El Mencal, descritas en el apartado dedicado a la Hidrogeología. De estos puntos, 5 son sondeos, con profundidades comprendidas entre 50 y 450 m, mientras que el resto son manantiales y fuentes. Las muestras correspondientes a la base de datos del IGME (191) han sido descartadas por desconocer el método empleado para las medidas del pH (*in situ* o en el laboratorio), parámetro esencial para el desarrollo de esta parte del estudio.

#### 3. 5. 2. Cálculo de Especiación-Solubilidad e Índices de Saturación

Para verificar y/o descartar las hipótesis propuestas en los apartados de Hidrogeología e H e identificar los principales procesos que determinan las características y la evolución hidrogeoquímica de las aguas del sistema, se han realizado cálculos de especiación/solubilidad, empleando el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y los datos termodinámicos incluidos en la base de datos de WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001).

La representación de los índices de saturación (I.S.) de las aguas del sistema con respecto al yeso, anhidrita, halita, calcita y dolomita, en función de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  total (Figs. 3. 32 y 3. 33), así como del log  $\text{pCO}_2$  con respecto al pH, pone de manifiesto que, a pesar de que las aguas de todos los manantiales del sistema están subsaturadas con respecto las fases sulfatadas (ver Fig. 3. 22 A y B), el grado de saturación con respecto a esos minerales aumenta progresivamente durante la evolución del sistema. Este aumento en el índice de saturación de las fases sulfatadas es coherente con el modelo hidrogeológico conceptual del sistema, en el que se sugería la posible conexión hidráulica entre las aguas proceden de la subunidad de El Mencal (Flujo A) y las que tienen su origen en el acuífero de la Sierra de Baza (Flujo B) (ver Fig. 3. 30).

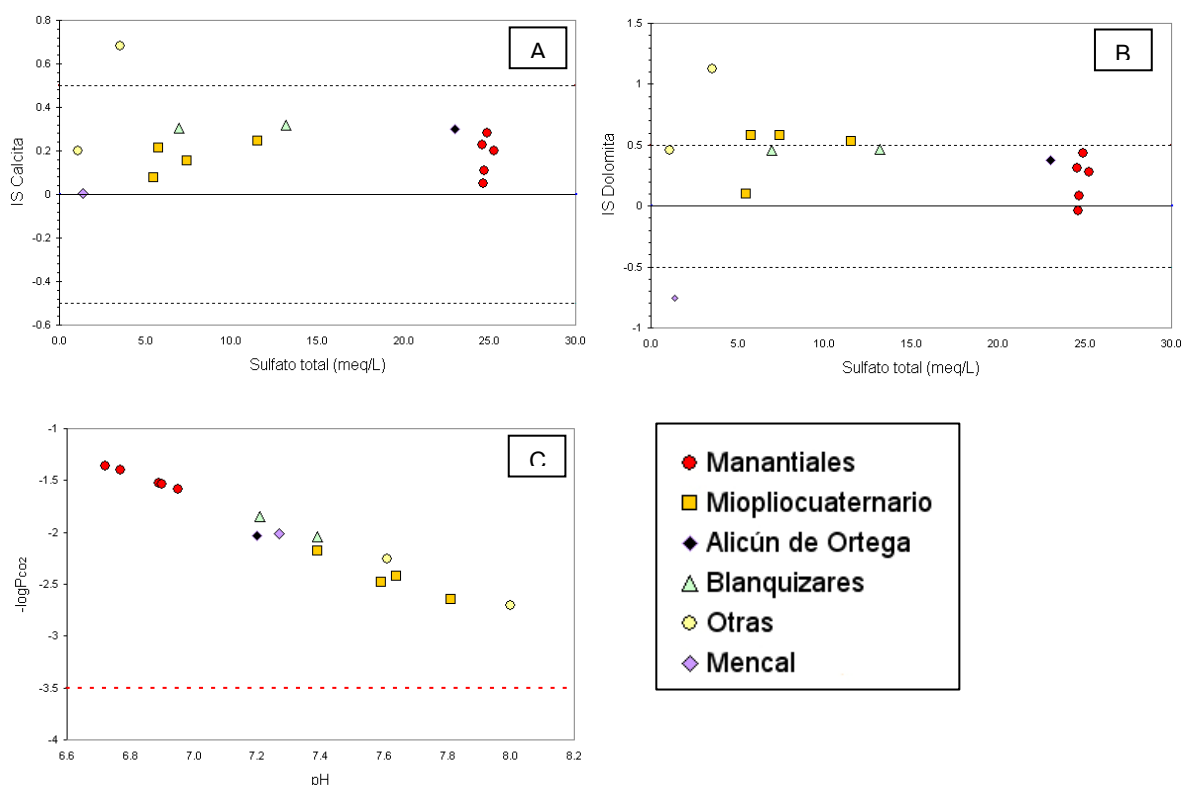


**Fig. 3. 22.** Representación de los índices de saturación respecto al yeso (A), la anhidrita (B) y la halita (C) frente a las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Las flechas representan las dos evoluciones hidrogeoquímicas supuestas en el modelo hidrogeológico conceptual, en el que se sugería la conexión hidráulica entre el acuífero de El Mencil (Flujo A) y el de la Sierra de Baza (Flujo B).

Con respecto a la halita (Fig. 3. 22 C), las aguas están menos saturadas que en relación a los minerales sulfatados. En este caso, el índice de saturación tiene también una tendencia creciente en el mismo sentido evolutivo que para las fases sulfatadas. Sin embargo, la evolución del índice de saturación respecto a la halita de las aguas procedentes de la subunidad o acuífero de El Mencil difiere de la evolución que presentan las aguas procedentes de la Unidad de la Sierra de Baza, de manera que los valores de IS de la halita en estas últimas son muy superiores a los de las aguas procedentes de El Mencil. Este hecho concuerda con la existencia de un sustrato triásico rico en sales cloruradas y sulfatadas en este último acuífero. En el caso de que existiera conexión entre ambos acuíferos, las aguas de los manantiales de Alicún de las Torres tendrían índices de saturación respecto a la halita similares a los encontrados en los puntos de descarga del acuífero de El Mencil, que son los manantiales de Alicún de Ortega. Este hecho, junto con las bajas concentraciones en Cl y Na+K observadas en las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres, parecen descartar hipótesis de la conexión hidráulica entre ambos acuíferos.

En cuanto a los estados de saturación de las aguas con respecto a los minerales carbonatados (Fig. 3. 23 A y B), la mayoría de ellas están próximas al equilibrio con respecto a la calcita y

dolomita, dentro de los rangos de incertidumbre para estos minerales que son de 0.35 y 0.5, respectivamente. En estos diagramas destacan las variaciones que las aguas de los manantiales de Alicún (círculos rojos) presentan para dichos índices, las cuales pueden atribuirse a la desgasificación (pérdida de  $\text{CO}_2$ ) que experimentan dichas aguas al llegar a la superficie, e incluso durante el lapso de tiempo que transcurren entre la toma de la muestra y la medida del pH. Como se muestra en la Fig. 3. 23 C, todas las aguas consideradas se encuentran en equilibrio con presiones parciales de  $\text{CO}_2$  notablemente superiores a la atmosférica, que es de unos  $10^{-3.5}$  atm (línea roja en Fig. 3. 23 C), existiendo, además, una excelente correlación entre el valor del pH medido y dicha presión parcial de  $\text{CO}_2$ .



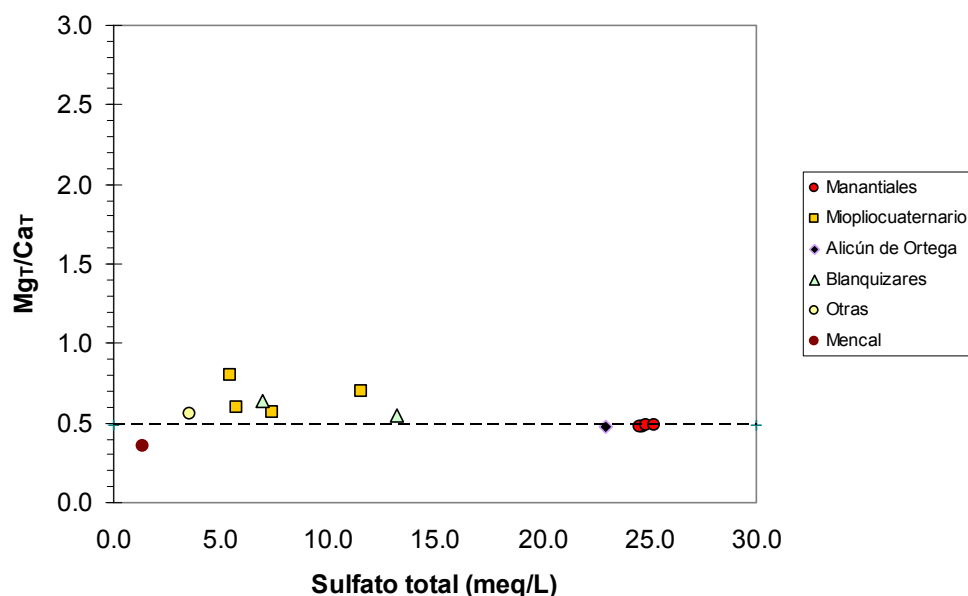
**Fig. 3. 23.** Representación de los índices de saturación de la calcita y dolomita (A y B) respecto a las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  total, así como la representación de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  frente al pH de las muestras (C). Las áreas marcadas a ambos lados de la línea de equilibrio numérico (índice de saturación cero) corresponden a los rangos de incertidumbre en los índices de saturación, que es de 0.35 para la calcita y 0.5 para la dolomita. La línea roja discontinua en (C) representa la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en equilibrio con la atmósfera  $10^{-3.5}$ .

Como consecuencia, y al contrario de lo esperado, la disolución del yeso, con el consecuente aumento de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  total, no se traduce en la sobresaturación de las aguas con relación a la calcita y dolomita, que es el resultado que debería esperarse por el efecto de ión común, en este caso el Ca.

Por otro lado, el aumento del Mg, que acompaña linealmente al aumento de  $\text{SO}_4^{2-}$  total en solución, tampoco se traduce en un incremento del índice de saturación de la dolomita.

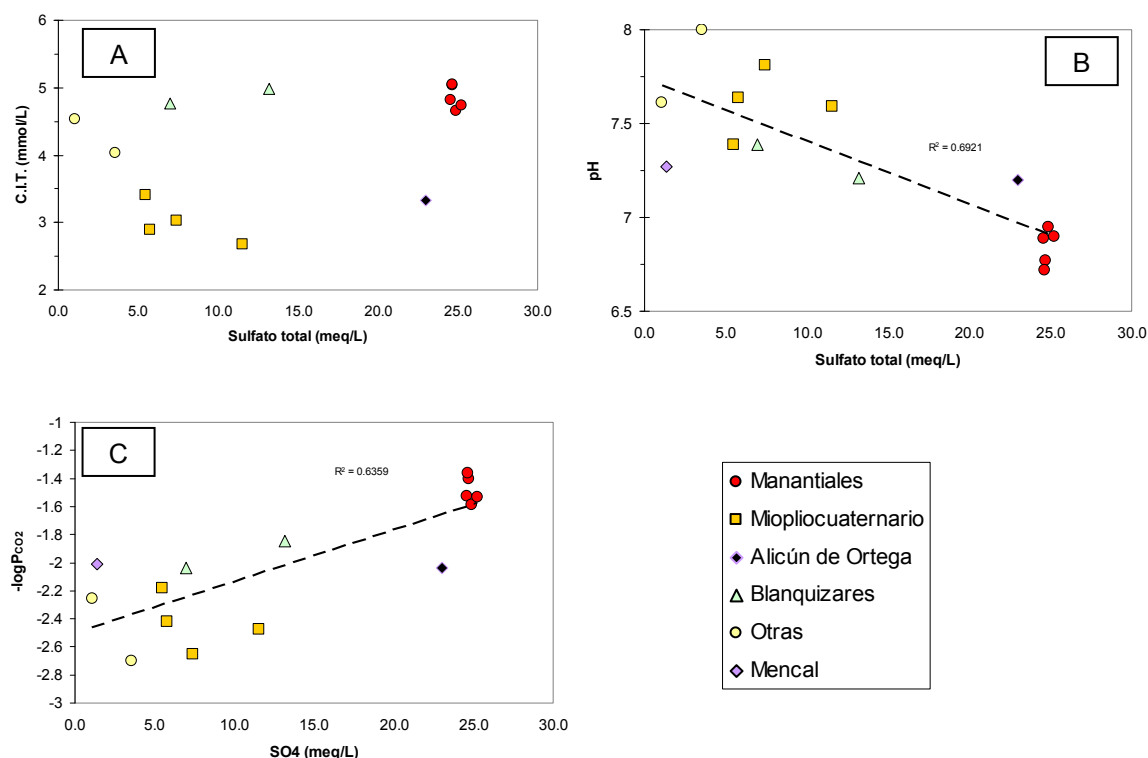


Al objeto de dar una explicación plausible de la evolución observada de todas las variables estudiadas, consideradas en su conjunto, se sugiere que dicha evolución y, por lo tanto, la de todo el sistema, podría ser compatible con un proceso de dedolomitización. Así, la relación entre la disolución del yeso y la existencia de una situación de equilibrio de las aguas respecto a la calcita y dolomita constituye una situación de equilibrio parcial, en la que la disolución del yeso es un proceso irreversible y desencadenante de la evolución del sistema (Nordstrom y Muñoz, 1986). En este contexto, las reacciones de disolución del yeso y/o la anhidrita y de la halita pueden ser consideradas como procesos en desequilibrio desde el punto de vista termodinámico. El hecho que en todos los manantiales estudiados exista una situación de equilibrio simultáneo calcita-dolomita-solución impone que los valores de la relación  $Mg_T/Ca_T$  de las aguas presenten, en todos ellos, valores similares (Appelo y Postma, 2005), hecho que queda reflejado en la Fig. 3. 24, en la que los valores de la relación  $Mg_T/Ca_T$  oscilan entre 0.4 y 0.7. Este rango es muy similar al valor calculado teóricamente para la relación de actividades entre el Mg y el Ca considerando las constantes de equilibrio a 50 °C de la calcita y dolomita, esta última medianamente ordenada desde el punto de vista cristaloquímico, incluidas en la base de datos WATEQ4F del código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 1999). La diferencia entre el valor teórico y el calculado es debida a que el primero es una relación entre las actividades de las especies iónicas libres, mientras que el segundo es una relación entre los contenidos totales de los elementos, sin tener en cuenta su especiación. Además, si se exceptúan las muestras pertenecientes al acuífero miopliocuaternario, los valores de la relación  $Mg_T/Ca_T$  varían entre 0.47 y 0.58, rango que se aproxima más al valor teórico representado en la Fig. 3. 24.



El hecho de que la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  disminuya ligeramente a medida que este conjunto de procesos avanza indica indirectamente que la proporción de calcita precipitada debe ser mayor que la cantidad de dolomita disuelta, ya que el balance neto observado supone una ligera disminución del  $\text{HCO}_3^-$  en el sistema. Además, la precipitación de la calcita justificaría, en parte, el déficit de Ca observado. Como se sugería al explicar dicho déficit, debería existir otro proceso adicional al de la disolución del yeso y/o la anhidrita actuando en el sistema, ya que las aguas más evolucionadas tienen menos Ca del que debieran si solamente actuara la disolución de los sulfatos cálcicos.

Ante estas evidencias, el proceso global de dedolomitización en el sistema termal de Alicún de las Torres puede ser descrito como el acoplamiento de varios procesos simultáneos de disolución-precipitación. Así, la subsaturación de las aguas con respecto al yeso y la anhidrita posibilita la disolución de estas fases durante los procesos de interacción agua/roca, lo cual conlleva que las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y Ca total en solución aumenten. Este incremento en la concentración de Ca en solución y el hecho de que las aguas estén próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita conducen a un estado de sobresaturación con respecto a ambas fases carbonatadas. En esta situación, como ya se ha observado en otros sistemas naturales (Auqué et al, 2009), la existencia de barreras cinéticas favorece la precipitación de calcita sobre la de la dolomita, lo que, a su vez, induce un descenso de la concentración de C (Fig. 3. 25 A), que es contrarrestado por el C que aporta al sistema el proceso de disolución de la dolomita, así como un descenso en el valor del pH de las aguas (Fig. 3. 25 B), incrementándose también la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en equilibrio con la solución (Fig. 3. 25 C). Como consecuencia, se alcanza un estado de subsaturación de las aguas respecto a la dolomita, lo que conduce, a su vez, a su disolución y a un aumento progresivo de la concentración del Mg.



**Fig. 3. 25.** Representación gráfica de la variación del carbono inorgánico total (A); del pH (B) y de la presión parcial de  $CO_2$  (C) en el sistema frente al contenido en  $SO_4$  total (meq/L).

La existencia de procesos simultáneos de precipitación de calcita y disolución de dolomita justifica el equilibrio parcial aparente de las aguas con respecto a estas dos fases minerales, independientemente de que exista, para que estos procesos sean efectivos, un cierto grado de sobresaturación con respecto a la calcita y de subsaturación con respecto a la dolomita. Probablemente, para que se produzcan estos procesos, las aguas deben encontrarse en estado estacionario respecto a la sobresaturación en calcita y la subsaturación en dolomita más que en equilibrio termodinámico s.s. con respecto a estas fases (Plummer et al., 1983). En cualquier caso, esta circunstancia permite mantener relativamente constante la relación Mg/Ca (ver Fig. 3. 24) a lo largo de la tendencia evolutiva, independientemente del aumento de las concentraciones absolutas de estos elementos en solución.

La evolución global de este proceso de dedolomitización en el sistema de Alicún de Las Torres no alcanza situaciones de equilibrio respecto al yeso o la anhidrita (ver Fig. 3. 22 A y B) y su amplitud está estrictamente condicionada por la disponibilidad de estas fases sulfatadas en los materiales que interaccionan con las aguas y/o por el hecho de que se alcanzase una hipotética situación de equilibrio con respecto al yeso y/o la anhidrita.

### 3. 5. 3. Modelización Inversa (Balance de Masas)

Una vez identificados los procesos de interacción agua/roca que controlan la evolución del sistema, se ha intentado cuantificar su importancia relativa y determinar la transferencia de masas asociada a las reacciones que gobiernan dichos procesos. A este fin se han realizado varias modelizaciones inversas para cada uno de los tramos en los que se han subdividido los flujos hidrológicos que determinan el Sistema Termal de Alicún. Es decir, para los denominados flujos A y B (ver Fig. 3. 20). Estas modelizaciones se han realizado teniendo en cuenta las siguientes simplificaciones y supuestos:

1. Las únicas fuentes y sumideros considerados en el sistema son: el yeso, la anhidrita, calcita y dolomita, para el Ca; el yeso y la anhidrita, para el  $\text{SO}_4^{2-}$ ; la halita, para el Na y Cl; y la dolomita, para el Mg.
2. Tanto la dolomita como los sulfatos de Ca se suponen que son compuestos con estequiometría perfecta y que su disolución es totalmente congruente.
3. Para minimizar la posible influencia de la pérdida de  $\text{CO}_2$  durante la medida del pH y para incluir las muestras que, en principio, son más representativas de las condiciones esperables en las zona profundas del sistema, los cálculos se han realizado sobre las muestras del sistema con valores más bajos de pH y con menos evidencias de alteraciones secundarias (Tabla 3. 6)
4. Todos los cálculos se han realizado a la temperatura medida en los manantiales.

**Tabla 3. 6.** Muestras seleccionadas para realizar los cálculos de balance de masas, así como la subunidad y el flujo a los que pertenecen.

Subunidad	Blanquizaes	Baños de Alicún	Mencal	Cerro de Alicún
Flujo	MUESTRAS			
Flujo A		AL-1	OL	ADT-1
Flujo B	HV, LECH	AL-1		

Los resultados obtenidos para el trayecto de las aguas entre La Unidad de la Sierra de Baza y los manantiales de Alicún de las Torres (Flujo B) (Tabla 3. 7) permiten concluir que la evolución hidrogeoquímica en varios de los tramos comprendidos entre los puntos de donde proceden las muestras puede explicarse mediante los procesos propuestos de: i) disolución de la halita, el yeso o la anhidrita; y ii) la precipitación de calcita con disolución asociada de dolomita. Por lo

tanto, en la Tabla 3. 7 se recoge el resultado del balance de masas realizado desde la muestra HV, perteneciente a la unidad de Blanquizaes, hasta las muestras de los manantiales de Alicún de las Torres (AL-1). Además, se recogen los resultados correspondientes a cada uno de los tramos en los que se ha subdividido el denominado flujo B (ver Fig. 3. 20), con el fin de cuantificar la importancia de los procesos en cada uno de ellos.

En la última fila de la Tabla 3. 7 aparece el resultado del balance de masas realizado para todo el trayecto del flujo de las aguas. En esta fila se observa que el proceso de la disolución del yeso o la anhidrita es el más importante cuantitativamente, mientras que la disolución de halita es, por el contrario, el que tiene menor influencia.

Al analizar los resultados del balance de masas por tramos, se observa que las cantidades disueltas de yeso y/o anhidrita y dolomita en el tramo inicial, comprendido entre el pueblo de Hernán Valle y el sondeo LECH, son aproximadamente la mitad que las disueltas en el tramo final del trayecto de las aguas; es decir, entre el citado sondeo y los manantiales de Alicún de las Torres, representados por la muestra (AL-1). La precipitación de calcita en ambos tramos también tiene lugar en la misma proporción. No obstante, la magnitud del proceso de disolución de la halita parece ser aproximadamente ocho veces mayor en el segundo tramo. Para ambos tramos, la masa de  $\text{CO}_{2(g)}$  transferida es prácticamente la misma, lo que es coherente con el hecho de que en ambos tramos la relación entre la cantidad de calcita precipitada, proceso que supone un aporte de  $\text{CO}_2$ , y la dolomita disuelta, proceso en el que se consume  $\text{CO}_2$ , es muy similar, con un valor de  $\approx 2$ , lo cual supone que se va a generar más  $\text{CO}_2$  del que se consume, resultando en un balance positivo.

**Tabla 3. 7.** Resumen de las transferencias de masas calculadas para los distintos tramos del flujo B en el sistema termal de Alicún de las Torres.

FLUJO	TRAMO	Solución inicial	Solución final	Calcita	Dolomita	Halita	Yeso	CO <sub>2(g)</sub>	R.M.
<b>B</b>	Inicial	HV (Hernán Valle)	LECH (Sondeo profundo)	-1.889	0.992	0.227	3.329	0.265	1.903
	Final	LECH (Sondeo profundo)	AL-1 (Alicún de las Torres)	-3.935	1.816	1.682	6.147	0.251	2.167
	<b>TOTAL</b>	<b>HV (Hernán Valle)</b>	<b>AL-1 (Alicún de las Torres)</b>	<b>-5.833</b>	<b>2.808</b>	<b>1.928</b>	<b>9.476</b>	<b>0.505</b>	<b>2.077</b>

Transferencia de masa expresadas en mmol-Kg·w<sup>-1</sup>. Las transferencias de masa negativas se corresponden con precipitación (o pérdida de CO<sub>2(g)</sub>), y las positivas con disolución (o ganancia de CO<sub>2(g)</sub>). R.M.: Relación molar entre la calcita precipitada y la dolomita disuelta.

Para justificar la desproporción en la importancia de los procesos estudiados entre un tramo y otro se puede argumentar la distancia que separa las muestras analizadas de cada uno de ellos. Así, las muestras HV y LECH están separadas algo más de 5km, mientras que las muestras LECH y AL-1 están separadas 12km aproximadamente (ver Fig. 3. 20). Este factor afecta directamente al tiempo de residencia de las aguas en el acuífero y por tanto a la importancia de los procesos de interacción agua/roca que influyen en la evolución del agua.

Por otra parte, y al igual que para el flujo B, se ha considerado la posible conexión hidráulica entre las aguas de El Mencal y de los manantiales Alicún de las Torres (Flujo A) (ver Fig. 3. 20), realizándose la misma modelización inversa. En este caso, para calcular el balance de masas se han tenido en cuenta las muestras OL, AL-1 y ADT-1. Como se muestra en la Tabla 3. 8, la evolución hidrogeoquímica del flujo A tiene algunas analogías con la explicada para el flujo B (ver Tabla 3. 7). Así, la disolución del yeso es el proceso que predomina también en la evolución del agua del flujo A, así como el proceso combinado de precipitación de la calcita y la disolución de la dolomita. La mayor diferencia está en la cantidad de halita disuelta en este caso, la cual es superior que la observada en el flujo B. Esta diferencia es la que justifica los altos contenidos en Cl y Na de las muestras pertenecientes a los manantiales de la subunidad de Alicún de Ortega. Aunque todos estos procesos son coherentes con la hidrogeología de la

zona, al analizar el comportamiento de las aguas por tramos se observa que, en el tramo inicial, comprendido entre la subunidad de El Mencal (muestra OL) y el manantial de Alicún de las Torres (muestra AL-1), la calcita está precipitando, mientras que la halita, yeso y dolomita están disolviéndose tal y como ocurría en el flujo B. Por el contrario, en el tramo final, comprendido entre las muestras AL-1 y ADT-1 (ver Fig. 3. 20), se observan dos procesos difícilmente explicables: por un lado, se invierte el comportamiento de los carbonatos, ya que en este tramo la calcita pasa a disolverse y la dolomita a precipitar, proceso que tiene, como se ha explicado anteriormente, ciertas barreras cinéticas para producirse de manera natural; y, por otro, se observa que más del 90 % de la disolución de la halita se produce en este último tramo, lo que es también difícilmente explicable si se tiene en cuenta que el sustrato salino triásico de la subunidad de El Mencal aportaría más cantidad de halita que la calculada para el tramo inicial; es decir, entre El Mencal y los manantiales de Alicún de Las Torres. Por último, el comportamiento del yeso en el tramo final del flujo A, entre AL-1 y ADT-1, que, según el balance de masas calculado (ver Tabla 3. 8), está precipitando, tampoco justifica la conexión hidráulica entre las aguas de los flujos A y B, ya que este sulfato se encuentra siempre subsaturado en las aguas del sistema (ver Fig. 3. 22 A y B).

**Tabla 3. 8.** Resumen de las transferencias de masas calculadas para los distintos tramos del flujo A en el sistema termal de Alicún de las Torres.

FLUJO	TRAMO	Solución inicial	Solución final	Calcita	Dolomita	Halita	Yeso	CO <sub>2(g)</sub>	R.M.
<b>A</b>	Inicial	Ol (Mencal)	AL-1 (Alicún de las Torres)	-9.707	4.712	0.524	13.409	0.642	2.060
	Final	AL-1 (Alicún de las Torres)	ADT (Alicún de Ortega)	0.209	-0.323	7.488	-0.469	-1.186	0.646
	<b>TOTAL</b>	<b>Ol (Mencal)</b>	<b>ADT (Alicún de Ortega)</b>	<b>-9.025</b>	<b>4.314</b>	<b>7.458</b>	<b>12.444</b>	<b>-0.544</b>	<b>2.092</b>

Transferencia de masa expresadas en mmol·Kg·w<sup>-1</sup>. Las transferencias de masa negativas se corresponden con precipitación (o pérdida de CO<sub>2(g)</sub>), y las positivas con disolución (o ganancia de CO<sub>2(g)</sub>). R.M: Relación molar entre la calcita precipitada y la dolomita disuelta.

Dado que el volumen molar de la dolomita (64.36 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>) es casi el doble que el de la calcita (36.93 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>), la evaluación del número de moles de la primera reemplazados por cada mol de la segunda es fundamental para estimar si el proceso de dedolomitización puede causar un aumento o una disminución neta de la porosidad de la formación almacén. Como se observa en la Tabla 3. 7, las relaciones entre las cantidades de calcita precipitada y de dolomita disuelta en

el Flujo B del sistema de Alicún de las Torres son de 1.9 en el tramo inicial, por lo que predomina la creación neta de porosidad, y de aproximadamente 2.2 en el tramo final, por lo que se está produciendo una ligera disminución neta de la porosidad. Además, si se considera todo el tramo en su conjunto, la relación adquiere un valor de 2.07, y que el valor de la relación entre los volúmenes molares de ambos minerales (1.75); por lo que se puede considerar que en dicho flujo el resultado es una ligera disminución de la porosidad existente en el acuífero. En este sentido, Back et al. (1983); Plummer et al. (1983); Plummer et al. (1990); Busby et al. (1990) y Auqué et al. (2009) sugirieron que las relaciones calcita precipitada/dolomita disuelta durante los procesos de dedolomitización suelen estar en valores cercanos a 2, como en el caso del acuífero de Madison (EEUU), en el que esta relación es de 2.4 (Plummer et al, 1990), y en el del sistema termal de Alhama-Jaraba, en el que las relaciones molares están comprendidas entre 2 y 2.4 (Auqué et al., 2009)

Por último, una particularidad que merece la pena destacar en el sistema de Alicún de las Torres es la alta correlación positiva existente entre la masa de yeso disuelto y la involucrada en los procesos de dedolomitización en cada uno de los tramos de dicho sistema termal. Este comportamiento difiere del observado en otros sistemas termales, en los que en cada tramo analizado se observan grandes variaciones en la cantidad de yeso disuelto, mientras que los procesos de dedolomitización se mantenían prácticamente constantes (Auqué et al., 2009)

En resumen, y a modo de conclusión preliminar, el estudio de las pautas de evolución de los principales caracteres geoquímicos del sistema termal de Alicún de las Torres ha permitido confirmar la importancia de los procesos de interacción agua/roca, esta última formada fundamentalmente por minerales sulfatados (yeso y/o anhidrita), carbonatados (calcita y dolomita) y clorurados (halita y silvita). Estos procesos son: i) la disolución del yeso y/o anhidrita; ii) la disolución, en menor medida, de la halita; iii) la pérdida de CO<sub>2</sub> en los últimos tramos del ascenso de las aguas hasta la superficie; y iv) un proceso de disolución de dolomita acoplada a la precipitación de calcita (dedolomitización), el cual mantienen en constante equilibrio los índices de saturación de estos minerales en las aguas.

Además, la evolución de las concentraciones de los principales elementos disueltos en las aguas ha contribuido a confirmar la hipótesis de que las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres proceden fundamentalmente del acuífero carbonático de Blanquizaes, perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza, sin que se descarte una cierta influencia de las aguas procedentes del acuífero de El Mencal.



### 3. 5. 4. Geotermometría

El estudio combinado de los índices de saturación y de la modelización directa, o pautas de reacción, permite realizar la simulación geotermométrica de las aguas del Sistema Termal de Alicún de Las Torres, o de cualquier otro sistema, con el fin de estimar la temperatura aproximada de las aguas en profundidad, lo que, de manera indirecta, permitirá aproximarse a la profundidad del reservorio. Este último parámetro tiene gran importancia e influencia en las variaciones del comportamiento fisicoquímico del CO<sub>2</sub>, ya que condiciona la presión a la que se encuentra éste en el acuífero y, por lo tanto, si está o no en estado supercrítico.

Para hacer esta modelización se han usado las muestras tomadas en el balneario de Alicún de las Torres, ya que representan el punto de descarga de las aguas que proceden fundamentalmente de las zonas de recarga situadas en la Sierra de Baza. Concretamente, las muestras utilizadas para esta simulación han sido las tomadas durante las campañas de campo realizadas en Febrero y Septiembre del 2009 y que son: AL-35, AL-1, AL-2, AL-3 y AL-4. Además se ha creído conveniente incluir una muestra cercana a las zonas de recarga con el fin de realizar también sobre ella la simulación geotermométrica. Para tal fin se ha seleccionado la muestra LECH.

La metodología seguida para realizar esta simulación geotermométrica ha sido la propuesta por Auqué et al. (1989), que consiste en determinar inicialmente la especiación de los elementos disueltos en el agua a la temperatura y pH del manantial, para calcular después, en pasos sucesivos, la nueva especiación y pH de las aguas a medida que varía la temperatura. La expresión de los resultados obtenidos se ha realizado representando los índices de saturación (I.S.) de las fases minerales que pueden estar presentes en el sistema termal, en función de la temperatura. En este caso, las fases minerales para las que se han calculado los índices de saturación están recogidas en la Tabla 3. 9. En ella se observa que los minerales elegidos son propios de un acuífero localizado en materiales carbonáticos y evaporíticos, habiéndose identificado, además, en las formaciones de travertinos asociadas a los manantiales termales de Alicún de las Torres. El rango de temperaturas empleado para esta simulación ha sido el comprendido entre 10 y 100 °C, el cual se ha dividido en 90 pasos, por lo que se han calculado los I.S. de cada fase para cada grado centígrado. Además, conviene aclarar que el sistema se ha considerado abierto, por lo que estos cálculos se han realizado forzando el código a que mantenga las aguas en equilibrio con la calcita y la dolomita, tal y como se dedujo que ocurría en el sistema.

**Tabla 3. 9.** Fases minerales para las que se han calculado los índices de saturación, de acuerdo con la litología del acuífero.

MINERALES		
Yeso	Halita	Anhidrita
Aragonito	Celestina	Estroncianita
Talco	Fluorita	Barita
Calcedonia	Calcita*	Dolomita*

\* Al considerar que el sistema se encuentra en equilibrio con ambos minerales su I.S. es 0.

Este planteamiento ha requerido utilizar un código de modelización cinética capaz de corregir el estado fisicoquímico de las muestras en función del aumento de temperatura hasta alcanzar las condiciones del agua en el reservorio. Así, los cálculos de especiación-solubilidad, y la modelización directa se han realizado mediante el uso de la base de datos WATEQ4F contenida en el código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 1999).

La aproximación al estado fisicoquímico de las aguas en profundidad a partir de los datos obtenidos en las condiciones del manantial requiere tener en cuenta que las propiedades del agua en dichas condiciones son notablemente diferentes a las que tienen en profundidad, debido a que, durante su ascenso hacia la superficie, se pueden producir fenómenos tales como la pérdida de gases, la precipitación o disolución de minerales y variaciones en el equilibrio termodinámico en función de la temperatura (Auqué et al., 1989).

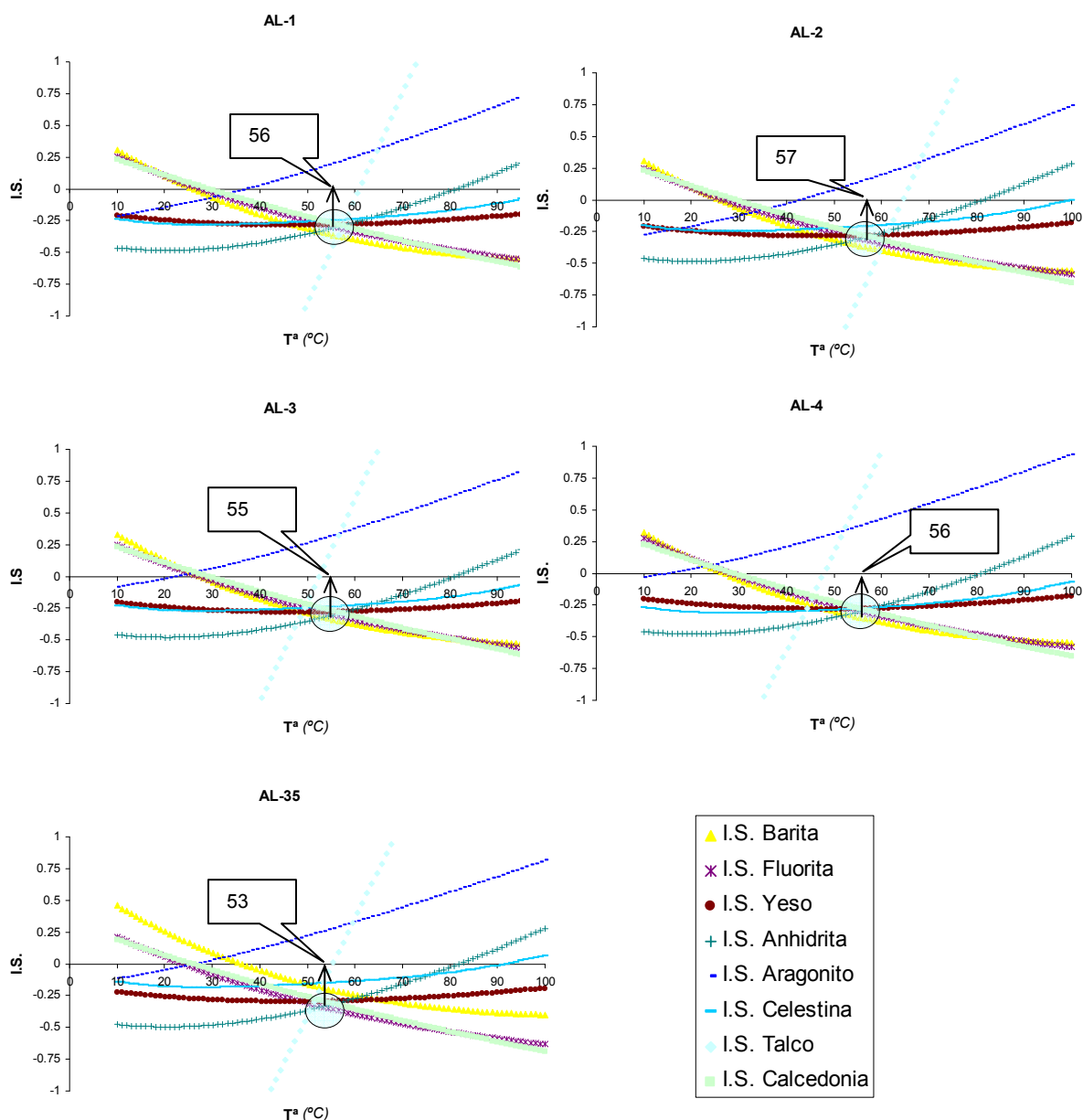
Como se dijo al hablar de los I.S. en las condiciones del manantial de Alicún de las Torres, casi todos los equilibrios minerales se encontraban desplazados hacia su disolución, ya que las aguas se encontraban subsaturadas respecto al yeso, la anhidrita, la halita y, en menor medida, respecto a la dolomita. Solamente se encontraban ligeramente sobresaturadas respecto a la calcita. No obstante, estas dos fases carbonatadas se encontraban en un aparente estado de equilibrio estacionario.

No obstante, si se asume que el ascenso de las aguas desde el reservorio hasta la superficie es lo suficientemente rápido para evitar modificaciones substanciales en sus propiedades químicas por procesos de interacción agua/roca, los cambios antes mencionados (pérdida de gases, precipitación o disolución de minerales y variaciones en el equilibrio termodinámico en función de la temperatura) se reducirían exclusivamente a la posible desgasificación y al enfriamiento del agua. En el caso de Alicún de Las Torres, el conocimiento hidrogeológico del sistema y el carácter termal de las aguas parecen indicar que éstas ascienden rápidamente hacia la superficie, por lo que no deben experimentar grandes variaciones en sus características químicas y fisicoquímicas, a excepción de las inducidas por la pérdida de temperatura, la cual afecta fundamentalmente a la especiación de los elementos en solución y al pH.

En la Fig. 3. 26 se representan las variaciones de los I.S. de los minerales seleccionados en función de la temperatura, para las muestras tomadas en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres (AL-35, AL-1, AL-2, AL-3 y AL-4), en el intervalo comprendido entre 10 y 100 °C. En dicha figura no se han representado los I.S. de la calcita y la dolomita por haberse asumido que las aguas están siempre en equilibrio con respecto a ambas fases minerales. Tampoco se han representado los I.S. de la halita y estroncianita ya que, en el rango de temperaturas considerado, ambos minerales se encuentran en evidente estado de subsaturación.

Del resto de los minerales representados destaca la existencia de un grupo compuesto por la celestina, fluorita, el yeso, la anhidrita, barita, el talco y la calcedonia, cuyas gráficas se cruzan a una temperatura de  $56 \pm 3$  °C en el rango de I. S. propuesto por D'Amore et al. (1987) como indicativo del equilibrio mineral, y que está comprendido entre los valores de  $\pm 0.25$ .

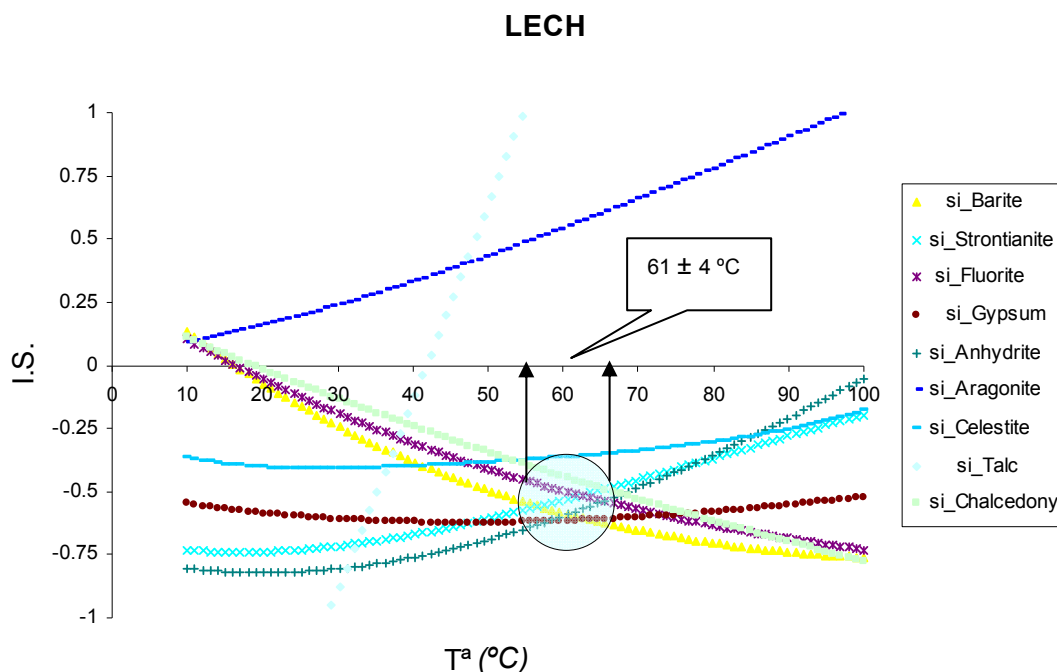
Conviene indicar que, a pesar de la homogeneidad que presentan los resultados obtenidos a partir de las cinco muestras de agua elegidas, la muestra AL-35 se comporta de manera algo diferente a las restantes. Esta diferencia, que se materializa por una temperatura de equilibrio ligeramente inferior y por el hecho de que la barita y la celestina no se agrupan dentro de los minerales indicativos del equilibrio, podría explicarse considerando que ésta muestra fue tomada en Febrero del 2009, mientras que el resto (AL-1, AL-2, AL-3, AL-4) se tomaron en Septiembre del mismo año.



**Fig. 3. 26.** Representación de la evolución de los I.S. de las fases minerales presentes en el sistema en función de la temperatura para las muestras AL-1, AL-2, AL-3, AL-4 y AL-35 tomadas en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres.

Estos mismos gráficos se han realizado para la muestra LECH (Fig. 3. 27), la cual es la más próxima a la zona de recarga del acuífero, y representa a las aguas menos evolucionadas del sistema. En este caso, siguiendo los mismos criterios que para las muestras procedentes del manantial de Alicún de las Torres, sólo se han representado los I.S. de la fluorita, el yeso, la anhidrita, el aragonito, la barita, estroncianita, celestina, calcedonia y el talco. De los resultados obtenidos se deduce que las fases minerales que se cruzan en el mismo rango de temperaturas que el obtenido para las muestras del manantial termal (ver Fig. 3. 26) no pueden considerarse en equilibrio, ya que están por debajo del rango de I.S. propuesto por D'Amore et al. (1987), estando dicha muestra de agua ligeramente subsaturada en dichas fases minerales. Por lo tanto, se sugiere que los resultados obtenidos de la simulación geotermométrica

realizada sobre la muestra LECH no son tan fiables como los obtenidos para las muestras procedentes de los manantiales de Alicún de las Torres. A pesar de ello, estos resultados permitirían establecer alguna conclusión sobre la temperatura del reservorio en la zona más próximas al área de recarga. Así, en la Fig. 3. 27 se observa que el rango de temperaturas en el que se cruzan las fases minerales está comprendido entre 57 y 65 °C, lo que supondría solamente un ligero aumento con respecto a la temperatura obtenida usando las muestras del balneario.



**Fig. 3. 27.** Representación de la evolución de los I.S. de las fases minerales presentes en el sistema en función de la temperatura para la muestra LECH.

En consecuencia, se sugiere que la temperatura del reservorio profundo de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres es de  $56 \pm 3$  °C. Además, si se tiene en cuenta que el gradiente geotérmico en la Cuenca de Guadix-Baza varía entre 2.5 y 3 °C/100m (Ortiz et al., 2004) se deduce que el incremento de temperatura (aproximadamente 21 °C) de las aguas entre las condiciones de manantial (35 °C) y del reservorio ( $56 \pm 3$  °C) se debe fundamentalmente a que el reservorio se encuentra a una profundidad comprendida entre 650 y 800 m, rango de profundidad muy próximo en el que el CO<sub>2</sub> alcanza el estado supercrítico.

### 3. 5. 5. Estudio de Sólidos Precipitados

Con el fin de comprobar el estado de saturación de las muestras de aguas tomadas en los manantiales termales de Alicún de las Torres y de otros puntos localizados en sus alrededores, se han estudiado, mediante MEB+EDX, y siguiendo la metodología propuesta por Pérez del Villar et al. (2005), algunos de los filtros (0.45  $\mu\text{m}$ ) utilizados durante la campaña de toma de muestras realizada en Septiembre de 2009. Mediante este estudio, se han podido identificar las principales fases minerales transportadas en suspensión por las aguas (heredadas) y las neoformadas durante el proceso de desecación de los filtros. Estas últimas son las que, de manera indirecta, confirman el estado de saturación de las aguas, ya que la desecación previa incrementa el estado de saturación de las soluciones, provocando la precipitación forzada de las fases minerales más próximas a la sobresaturación.

Mediante la citada metodología se han analizado los filtros de las muestras más representativas del sistema termal (Tabla 3. 10), y que están localizadas en el mapa de la Fig. 3. 20. Estos filtros, por lo tanto, corresponden a las muestras de agua tomadas en los puntos inicial (muestra HV), intermedio (muestra LECH) y final (muestra AL-1) del denominado flujo B, así como el correspondiente a la muestra del punto de descarga (muestra ADT-1) del denominado flujo A. Por lo tanto, se han utilizado los filtros de las mismas muestras que se utilizaron para realizar el balance de masas, excluyendo la muestra OL-1, por su bajo contenido en sólidos disueltos, reflejado también por su baja conductividad y por presentar los índices de saturación más bajos de todo el sistema hidrogeológico.

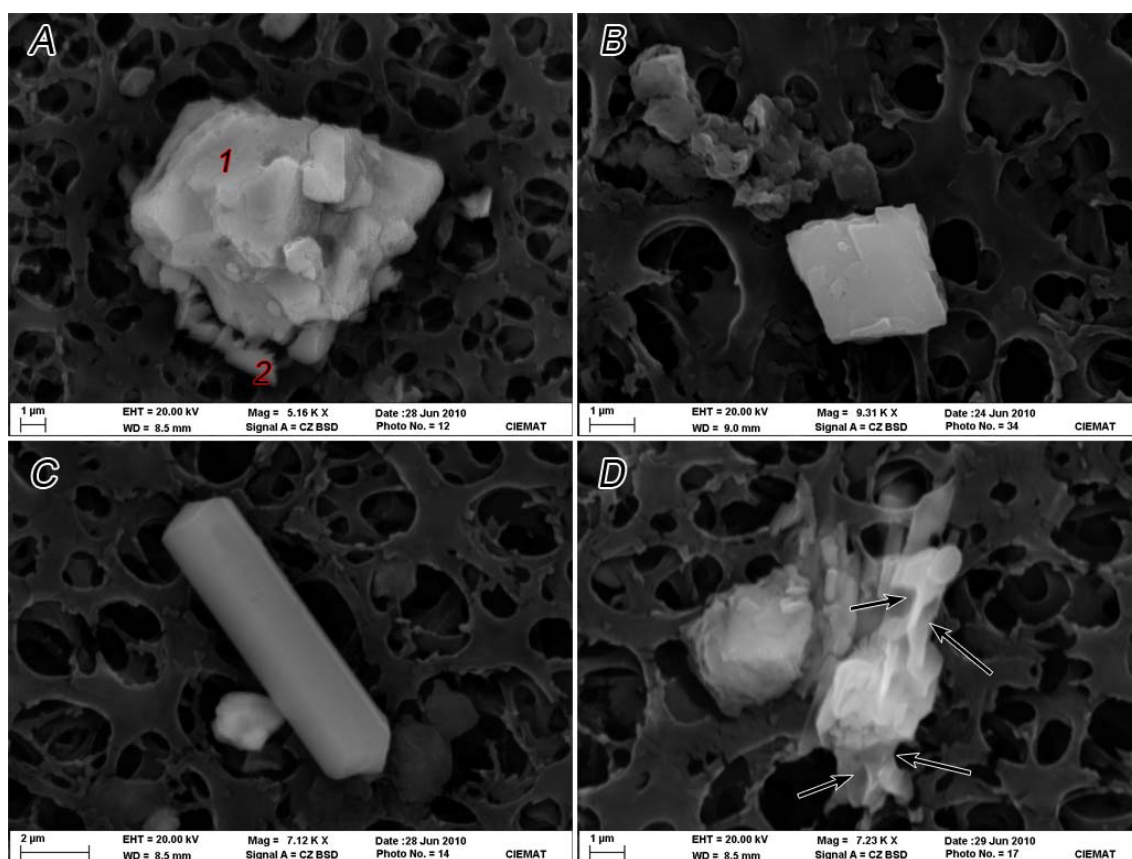
**Tabla 3. 10.** Filtros seleccionados, acuífero al que pertenece el agua filtrada, y flujo en el que se incluyen.

<i>Subunidad</i>	<i>Blanquizaes</i>	<i>Baños de Alicún</i>	<i>Cerro de Alicún</i>
<b>Flujo</b>	<b>FILTROS</b>		
<b>Flujo A</b>			<i>ADT-1</i>
<b>Flujo B</b>	<i>HV, LECH</i>	<i>AL-1</i>	

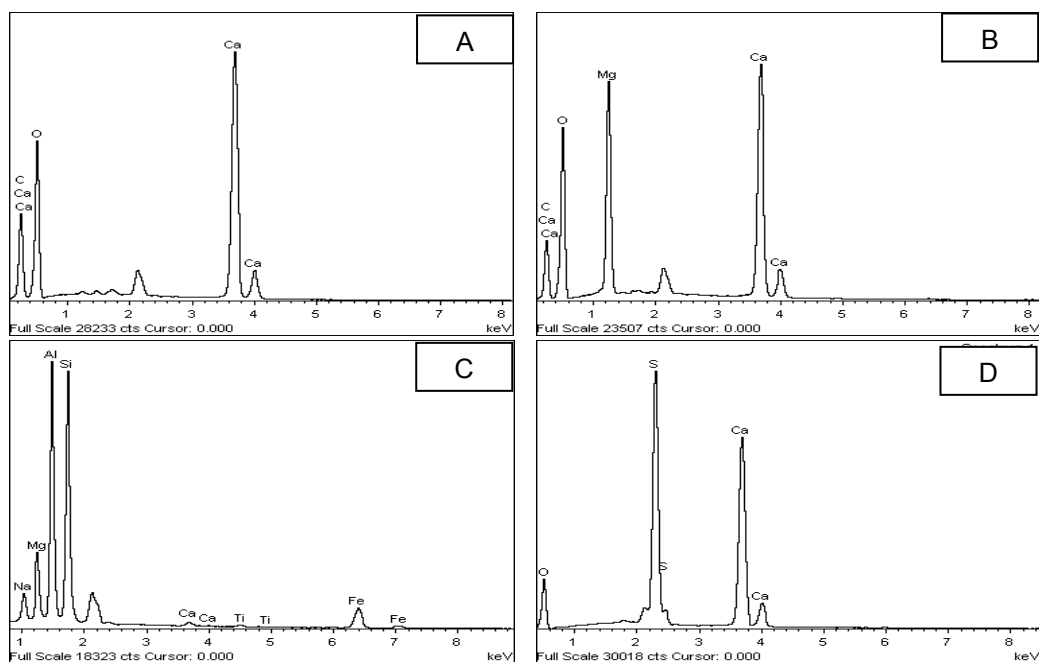
Una vez seleccionados los filtros, se secaron en estufa a 50 °C, se trocearon y se sombrearon con Au. Su análisis mediante MEB+EDX permitió la obtención de imágenes electrónicas en electrones retrodispersados y/o secundarios, así como los espectros EDX de los minerales más representativos.

En el filtro correspondiente a la muestra de agua **HV**, la cual representa a las aguas de recarga y, por lo tanto, a las menos evolucionadas del sistema, se identificaron, fundamentalmente, fragmentos xenomorfos de calcita y dolomita idiomorfa, con frecuentes huellas de disolución (Fig. 3. 28 A, y B; y 29 A y B) Estas morfologías se han considerado como típicas de

carbonatos heredados, y dada la proximidad de esta muestra de agua con la unidad de Blanquizares, parece plausible considerar que dichos carbonatos proceden de los mármoles de los tramos superiores de dicha unidad. Junto a estos carbonatos se han detectado, aunque en menor cantidad, silicatos aluminico-magnésicos y aluminico-magnésico-férricos, procedentes muy probablemente de los tramos metapelíticos existentes en la Unidad de Blanquizares (Figs. 3. 28 C y 3. 29 C), como en el resto de los mantos Alpujárrides. Por último, en este filtro son muy frecuentes los cristales de yesos con huellas de disolución (Figs. 3. 28 D y 3. 29 D), lo que sugiere que provengan de los tramos de yesos intercalados entre los tramos carbonáticos de la Unidad de Blanquizares, más que de un mineral neoformado, dado el grado de subsaturación de estas aguas con respecto dicho sulfato. De manera esporádica se han detectado también sulfatos de Sr y Ba, y restos de minerales con alto contenido en Ti, Fe y Mg, estos últimos claramente heredados.



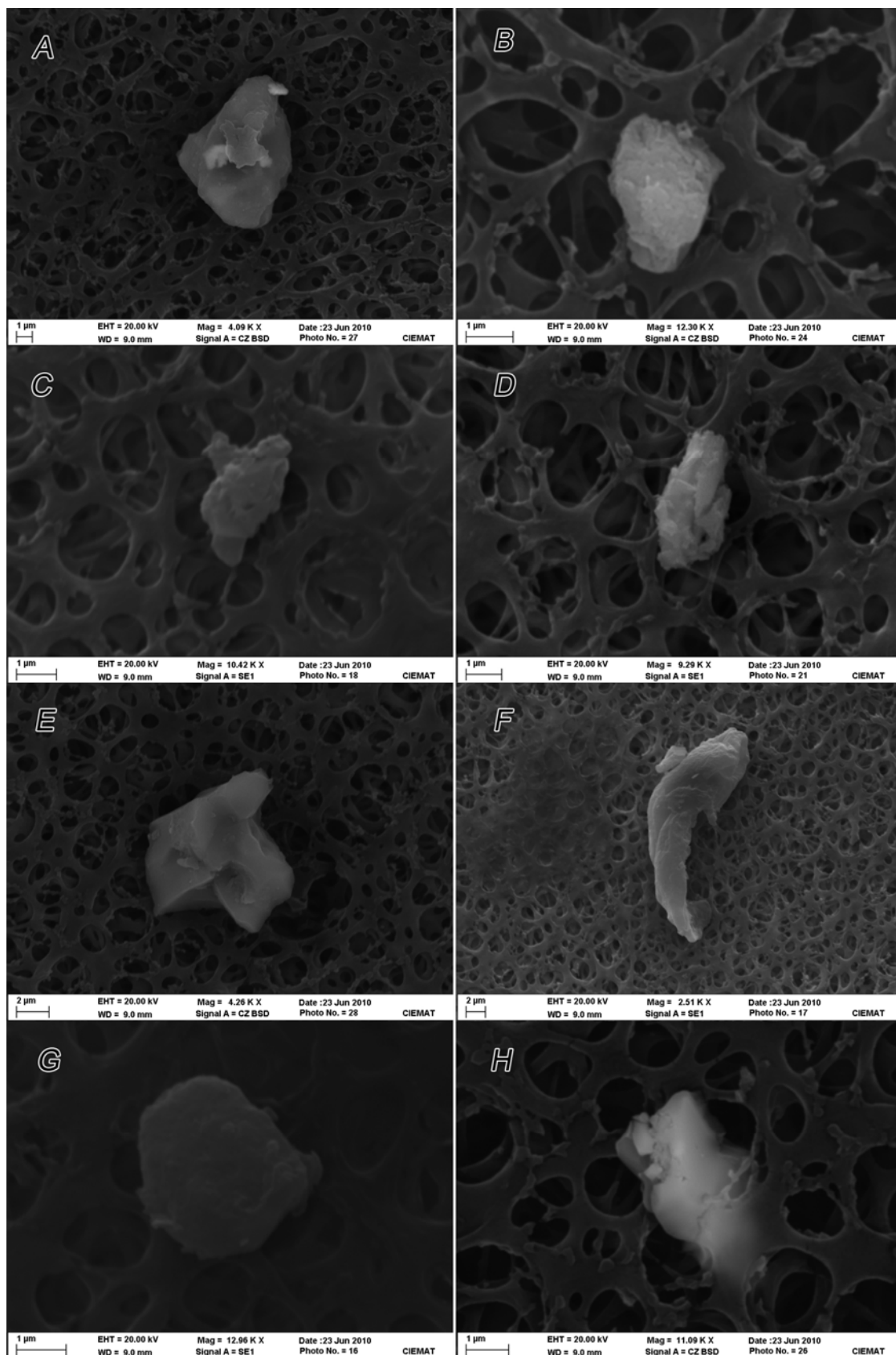
**Fig. 3. 28.** Imágenes de microscopía electrónica en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra HV. A) 1: calcita xenomorfa heredada y 2: calcita neoformada: B) dolomita idiomorfa heredada. C) aluminio-silicato de Mg, Fe y Na idiomorfo y sin identificar. D) fragmento de yeso heredado con huellas de disolución, marcadas con flechas negras.



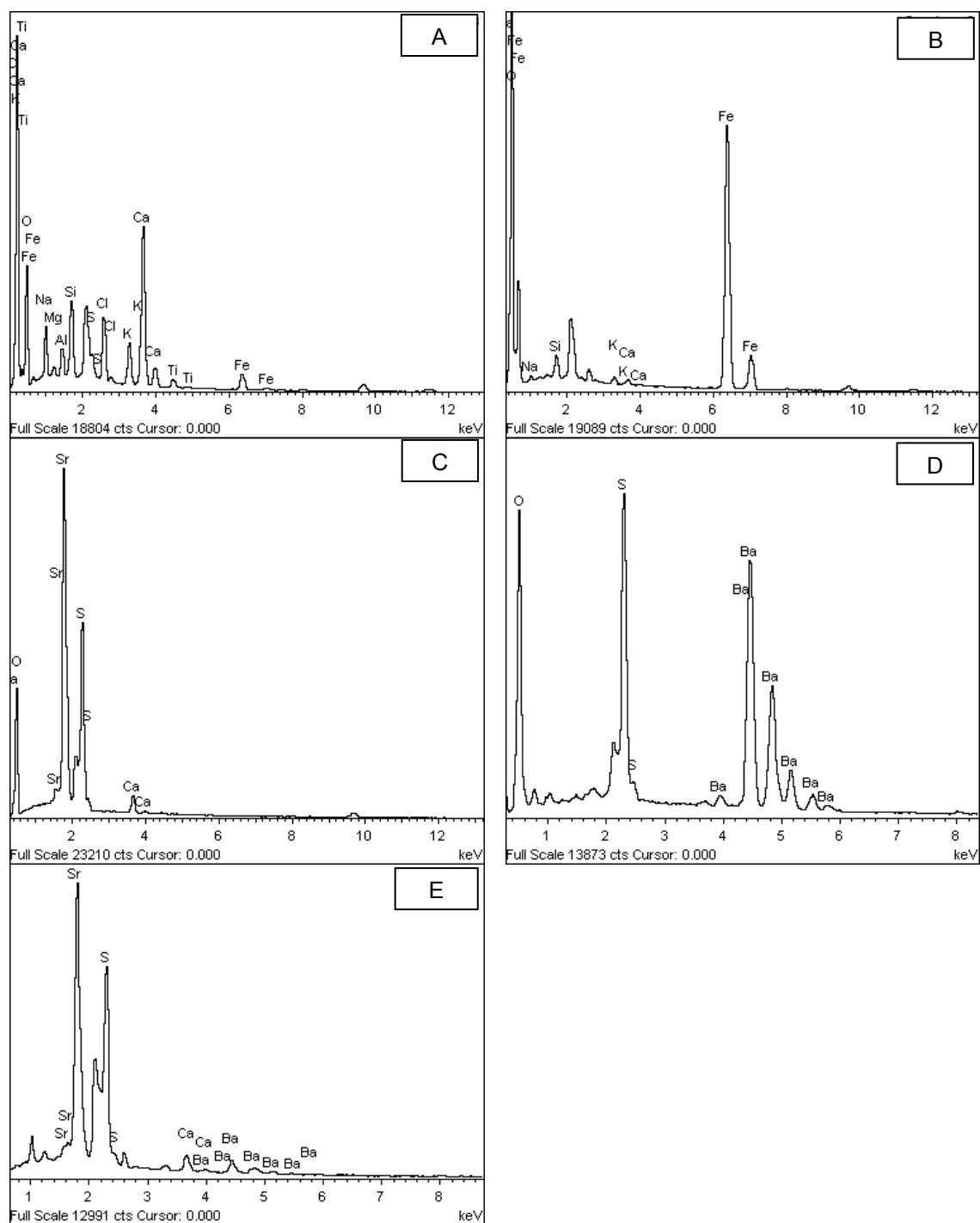
**Fig. 3. 29.** Espectros EDX de las fases minerales identificadas en el filtro de la muestra HV. A) Calcita; B) dolomita; C) aluminosilicato de Mg, Fe y Na; y D) yeso.

El estudio del filtro de la muestra **LECH**, correspondiente al punto intermedio del denominado Flujo B, ha permitido identificar, como minerales heredados, abundante calcita y dolomita con hábito sub-redondeado y huellas de disolución, fundamentalmente en la dolomita (Fig. 3. 30 A y B). También son frecuentes los cristales heredados de yeso (Fig. 3. 30 C y D) procedentes de los mismos tramos carbonáticos existentes en la Unidad de Blanquizaes, ricos en este mineral. Junto a estos minerales aparecen fragmentos de cuarzo (Fig. 3. 30 E) y de silicatos de Al y Ca sin identificar (Figs. 3. 30 F y 3. 31 A), ambos heredados y que podrían proceder también de los tramos basales metapelíticos de los diferentes mantos Alpujárrides que conforman el acuífero carbonático de Sierra de Baza. Como minerales menos abundantes destacan los oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 3. 30 G y 3. 31 B) y, en menor cuantía, pequeños cristales de celestina (Fig. 3. 31 C), barita (Fig. 3. 31 D), y los correspondientes términos intermedios (baritocelstinas) (Figs. 3. 30 H y 3. 31 E). Hay que destacar que la mayoría de los minerales analizados presentan altos contenidos en Ti, Cl y Na.



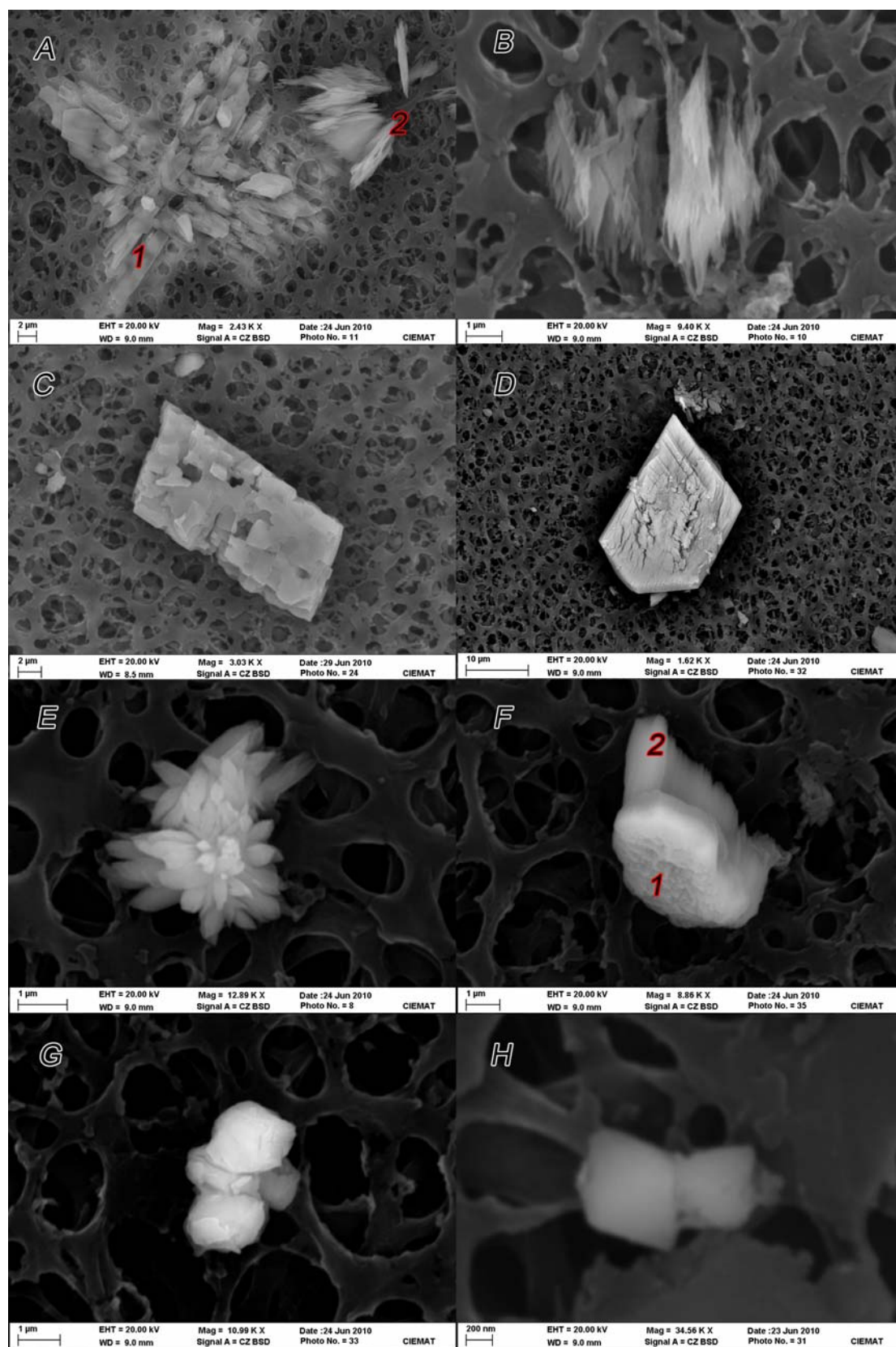


**Fig. 3. 30.** Imágenes de microscopía electrónica en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra LECH. A) calcita heredada; B) dolomita heredada; C y D) fragmentos heredados de yeso heredados; E) fragmento heredado de cuarzo; F) silicato de aluminio y calcio heredado; G) fragmento redondeado de oxi-hidróxido de Fe, probablemente heredado; H) baritocelstina probablemente neoformada.



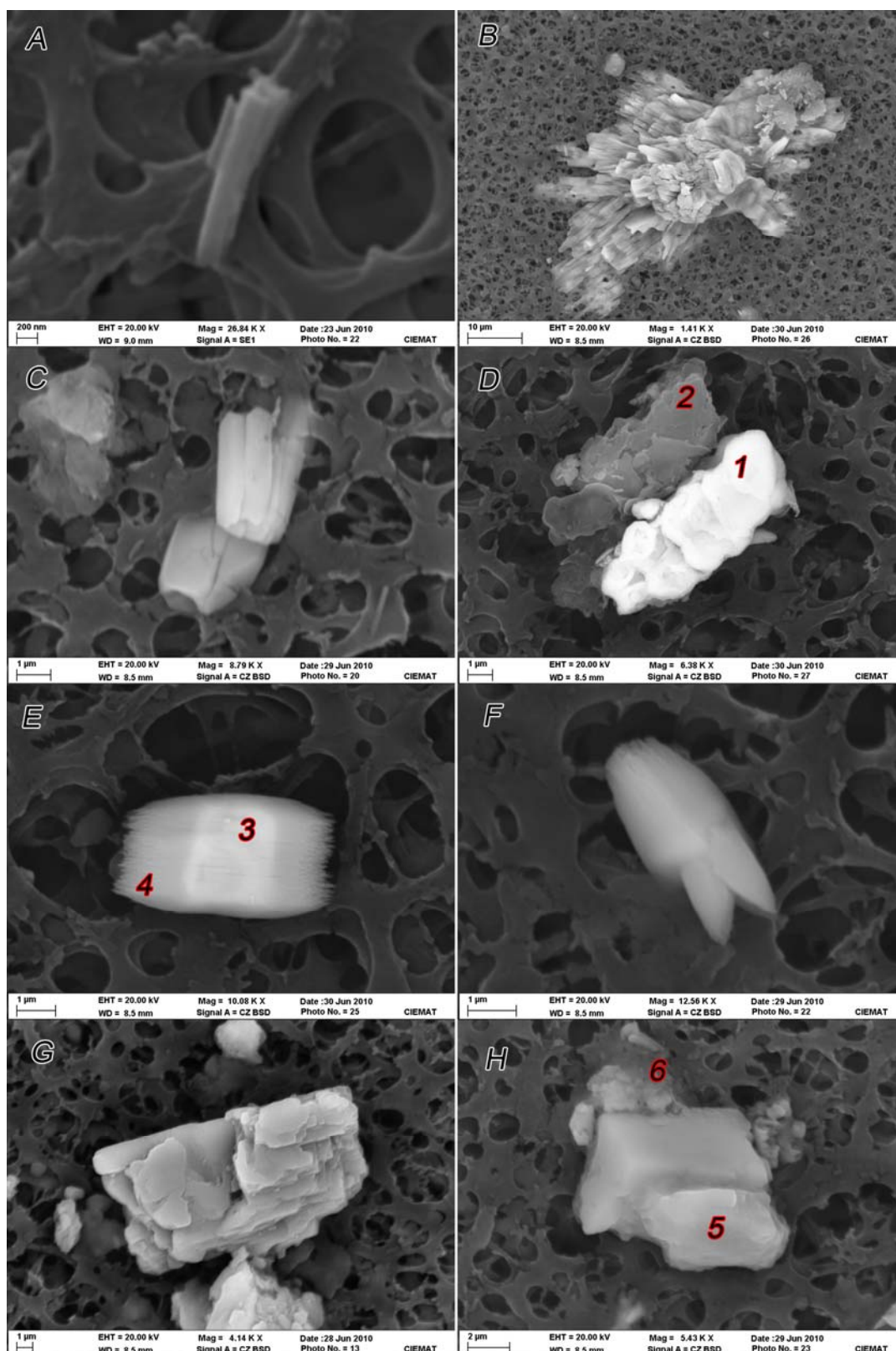
**Fig. 3.31.** Espectros EDX de las fases minerales identificadas en el filtro de la muestra LECH. A) Silicato complejo no identificado; B) oxi-hidróxido de Fe; C) celestina; D) barita; y E) baritocelastina.

La mineralogía identificada en el filtro de la muestra **AL-1**, correspondiente al manantial del balneario de Alicún de las Torres, es análoga a la que aparece en el filtro del agua de la muestra LECH. Así, al igual que en esta última muestra, aparecen mayoritariamente cristales idiomorfos de calcita, los cuales, dada su morfología, se han interpretado aquí como neoformados (Fig. 3. 32 A y B). Sin embargo, la dolomita, aunque aparece en forma de cristales idiomorfos, éstos presentan evidentes huellas de disolución (Fig. 3. 32 C), por lo que se han interpretado como heredados. Al igual que la calcita, las morfologías con las que se presenta el yeso en la muestra AL-1, bien en cristales idiomorfos (Fig. 3. 32 D) o masivo, pero con tendencia a formar cristales tabulares y aciculares (ver Fig. 3. 32 A), permiten interpretarlo como un mineral neoformado, al contrario de lo que ocurría en las muestras más distales de los manantiales termales de Alicún de las Torres. Además, en este filtro, son más frecuentes los cristales de barita, celestina, con morfología en roseta (Fig. 3. 32 E), y baritocelstina (Fig. 3. 32 F). En menor cantidad se han identificado también nódulos de oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 3. 32 G), así como algunos pequeños cristales idiomorfos de pirita (Fig. 3. 32 H). Estos dos minerales, a pesar de sus características morfológicas, parecen ser heredados.



**Fig. 3. 32.** Imágenes de microscopía electrónica en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra AL-1. A) 1. Yeso idiomorfo a subidiomorfo neoformado; 2. Calcita en láminas neoformada; B) calcita en láminas neoformada; C) dolomita heredada con huellas de disolución; D) cristal de yeso idiomorfo neoformado; E) celestina en roseta neoformada; F) baritocelstina neoformada en la que el 1 representa las zonas más ricas en Ba y el 2 en Sr; G) agregados de oxi-hidróxidos de Fe y H) cristales idiomorfos de pirita.

Por último, se analizó el filtro perteneciente a la muestra **VDT-1**, que, como ya se ha dicho, representa a las aguas de descarga del denominado flujo A, el cual parte desde la unidad de El Mencal y descarga en los manantiales de Alicún de Ortega. El mineral principal identificado en este filtro es el yeso, con morfologías similares a las descritas para el detectado en el filtro de la muestra AL-1. Es decir, formando fundamentalmente cristales idiomorfos (Fig. 3. 33 A), o como masas en forma de rosetas (Fig. 3. 33 B). Ambos tipos se han interpretado como neoformados, aunque no se descarta la presencia de otros cristales heredados. Junto al yeso se han identificado también thenardita (Fig. 3. 33 C), barita (Fig. 3. 33 D) y celestina, así como sus términos intermedios (Fig. 3. 33 E y F), todos ellos neoformados, de acuerdo con sus respectivas morfologías. Asociados a estos sulfatos, aparecen cristales de dolomita y de feldespato potásico, ambos con evidentes signos de corrosión (Figs. 3. 33 G y H), e interpretados como heredados, así como alumino-silicatos de Mg, impregnados con NaCl (ver Fig. 3. 33 D).



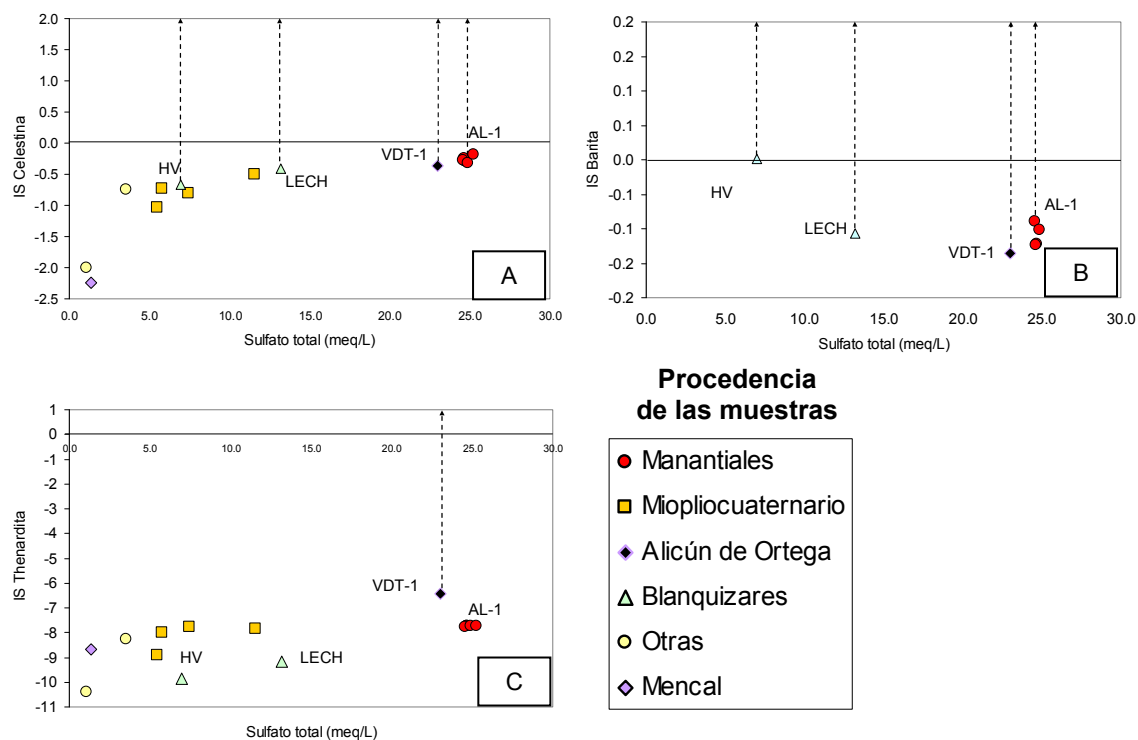
**Fig. 3.33.** Imágenes de microscopía electrónica en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra VDT-1. A) 1. Yeso idiomorfo neoformado; B) yeso masivo formando roseta en la que se aprecian los cristales aciculares y tabulares de dicho mineral; C) cristales idiomorfos de thenardita neoformada; D) 1. Barita; 2. Aluminosilicato de Mg. E) baritocelastina en la que: el 3 corresponde a las zonas ricas en Ba y el 4 en Sr; F) celestina idiomorfa y neoformada; G) fragmento heredado de dolomita; H) 5. Feldespato potásico heredado; 6. Calcita posiblemente neoformada.

En resumen y a modo de conclusiones preliminares, se puede argumentar que:

1º) Las aguas **en las zonas más próximas al área de recarga** del Flujo B llevan en suspensión numerosos fragmentos xenomorfos e idiomorfos de **calcita** y **dolomita**, respectivamente. Estos fragmentos carbonatados son partículas heredadas procedentes, probablemente, de los materiales carbonáticos de los tramos superiores de la Unidad de Blanquizaes. De esta misma Unidad, más concretamente de los niveles intercalados con yesos, probablemente procedan los cristales de **yeso** parcialmente disueltos que se han identificado en los filtros de las muestras tomadas en esta misma zona, HV y LECH. Junto a estos minerales, se han identificado **aluminosilicatos** ferro-magnesianos cálcicos, también heredados y procedentes probablemente las formaciones metapelíticas de los mantos alpujarrides.

2º) A medida que las aguas se aproximan a las **zonas de descarga** y, por lo tanto, se hacen más evolucionadas, en los filtros utilizados para tomar las muestras se identifican las mismas fases carbonatadas pero con las siguientes diferencias. La calcita aparece en forma de cristales con morfologías indicativas de su neoformación en el filtro, mientras que la dolomita, aunque formando cristales idiomorfos, presenta huellas evidentes de disolución, por lo que se han considerado como heredados. Ambos hechos parecen corroborar el proceso de dedolomitización que se sugirió anteriormente. Igualmente, el yeso en estos filtros aparece formando cristales idiomorfos a subidiomorfos, indicando su neoformación durante el proceso de desecación de los filtros. Este hecho es también coherente con el análisis realizado de los índices de saturación del agua con respecto a dicho mineral, en el que se indicaba que las aguas estaban en estado de subsaturación con respecto a este mineral, estado que iba disminuyendo al evolucionar dichas aguas (ver Fig. 3. 22). La frecuente presencia de barita, celestina y baritocelstina en estos filtros también es coherente con la evolución de los I.S. de estos minerales en estas muestras de agua, reflejada en la Fig. 3. 34A y B.

3º) El análisis mineralógico del filtro de la muestra VDT-1, procedente **de la zona de descarga del Flujo A**, ha permitido identificar cristales de yeso, tanto heredados, probablemente procedentes del substrato triásico de la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, como neoformados, debidos a la sobresaturación del agua al desecar los filtros. Además, se han identificado también la celestina y barita como en los filtros de las muestras del flujo B. Sin embargo, la thenardita solamente se ha identificado en el filtro de esta muestra, lo que es coherente con que estas aguas son las más ricas en Na de todo el sistema. No obstante, como se muestra en la Fig. 3. 34 C, la sobresaturación necesaria para conseguir la precipitación de esta fase mineral a partir de estas aguas es muy superior al de las otras fases minerales también neoformadas.





### 3. 6. HIDROQUÍMICA ISOTÓPICA

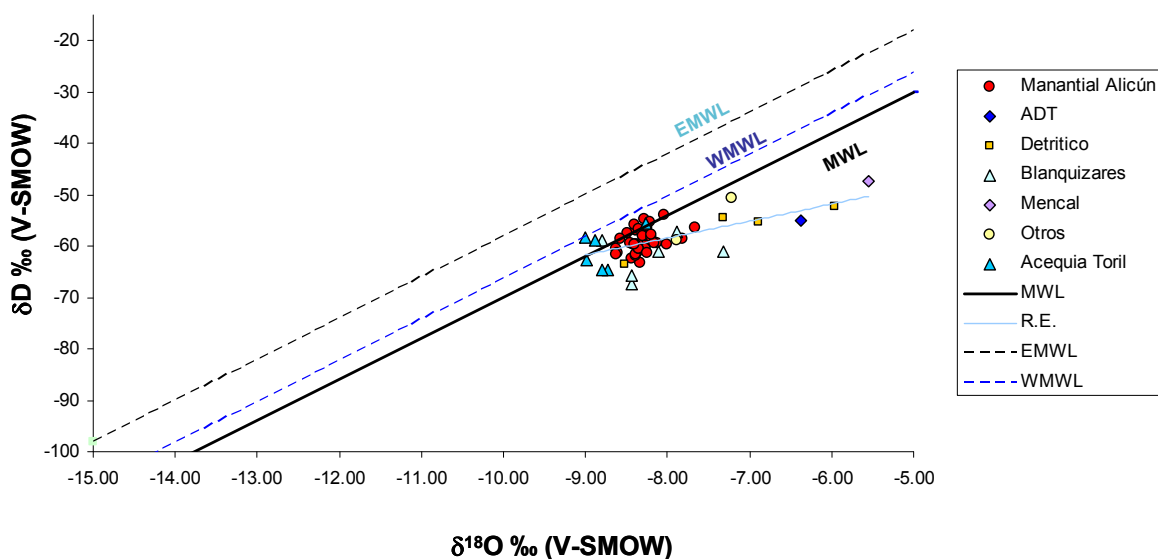
#### 3. 6. 1. Isótopos Estables

##### *a. Muestras*

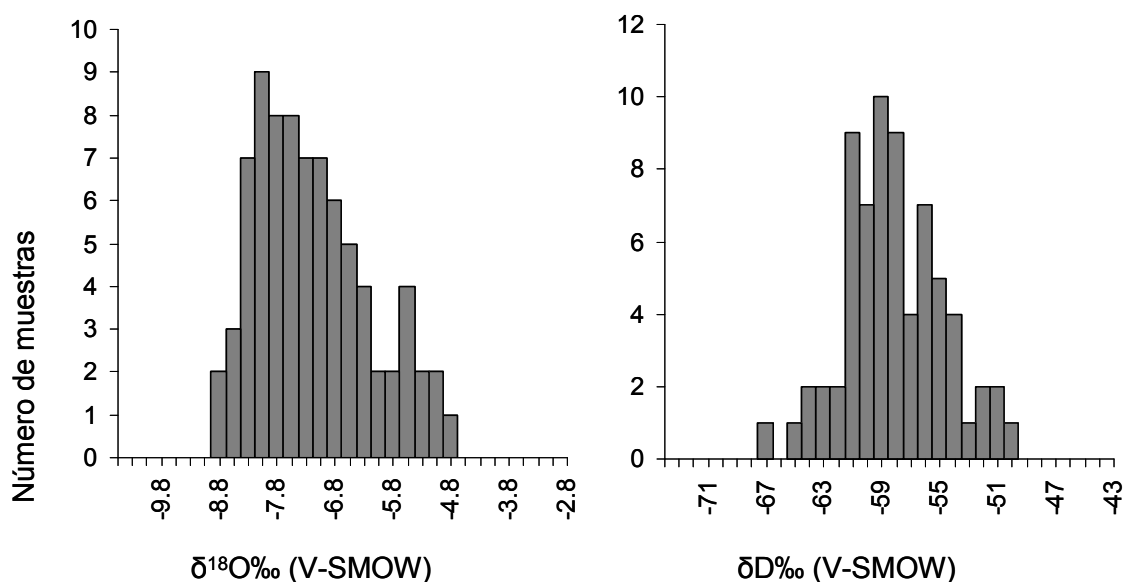
Para la determinación de los isótopos estables de las aguas del sistema se han utilizado las 16 muestras recogidas en las campañas realizadas en Febrero y Septiembre del 2009, así como 52 muestras tomadas entre Mayo del 2006 y Diciembre del 2009. De ellas, 48 proceden de los manantiales termales de Alicún de las Torres; 6 de la acequia denominada el Toril, tomadas a distintas distancias del manantial principal, 4 proceden de los acuíferos detríticos de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal, 6 del acuífero de Blanquizaes, 1 de la subunidad del Cerro de Alicún, 1 de la subunidad de El Mencal y 2 en otras zonas o acuíferos de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal. Además, se tomaron 10 muestras de mármoles y calizas que forman los relieves circundantes y pertenecientes la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza y 5 de las calizas subbéticas pertenecientes a la Unidad Hidrogeológica de El Mencal. Los valores del  $\delta^{13}\text{C}$  de estas muestras se utilizaron para determinar el posible origen del DIC de las aguas del Sistema Termal objeto de estudio.

##### *b. Valores de $\delta\text{D}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas*

En la Fig. 3. 35 se han representados los valores isotópicos de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de las 68 muestras analizadas junto a la línea meteórica global (MWL) de Craig (1961), representada por la ecuación  $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ ; las líneas meteóricas existentes en la cuenca mediterránea (EMWL y WMWL), las cuales presentan excesos en deuterio "D" algo mayores (22 ‰ y 14 ‰ respectivamente) (Gat y Carmi, 1970; Gat et al., 2003 y Celle-Jeanton, 2001); y la recta de evaporación (R.E.) de las aguas del sistema. En dicha Figura se observa que, en general, las muestras de aguas subterráneas analizadas se sitúan en torno a la MWL, con unos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  comprendidos entre -9 y -5.5 ‰, y de  $\delta\text{D}$  entre -50 y -67 ‰ (Fig. 3. 36). Los valores más empobrecidos en los dos isótopos pesados corresponden a las muestras del acuífero de Blanquizaes, y proceden de los manantiales termales de Alicún, de la acequia aliviadero del Toril, y del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, el cual toma el agua de la subunidad de Blanquizaes. Así, por ejemplo, las aguas del manantial de Alicún de las Torres presentan, en general, valores medios de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  en torno a -8.5 ‰ y -60 ‰ (V-SMOW) respectivamente, que son similares a los de las aguas del sondeo del Cortijo de Casa Blanca. Por el contrario, las muestras más enriquecidas en  $^{18}\text{O}$  y D son las procedentes de los acuíferos detríticos miopliocuaternarios y de las subunidades de El Mencal y del Cerro de Alicún, respectivamente, las cuales tienen unos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  comprendidos entre -7.32 y -5.54 ‰ (V-SMOW), y de  $\delta\text{D}$  entre -47 y -59 ‰ (V-SMOW), situándose claramente a la derecha de la MWL.



**Fig. 3. 35.** Representación gráfica de los valores de  $\delta D$  frente a los de  $\delta^{18}O$  de las muestras de agua del sistema termal de Alicún de las Torres. MWL: línea meteórica global (Craig, 1961); WLMWL: línea meteórica local ponderada (Fernández-Chacón, 2009); LGWL: línea de aguas subterráneas local.



**Fig. 3. 36.** Histogramas de los valores de  $\delta^{18}O$  y  $\delta D$  en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres y sus alrededores.

Del análisis de la posición relativa de las muestras en el gráfico de la Fig. 3. 35 se desprende que, a pesar de que la influencia del área peri-mediterránea podría ser importante, son pocas las muestras que tienen un exceso de D por encima de 10 unidades de  $\delta$ , lo que descarta aportes importantes de precipitaciones de origen mediterráneo (Gat y Carmi, 1970; Gat et al., 2003). Si este fenómeno hubiese ocurrido, las muestras se situarían entre las líneas del agua mediterráneas (EMWL y WMWL) y la MWL de Craig (1961). Este hecho es coherente con la recta que representa el agua de precipitación de la Península Ibérica que, según Araguas-Araguas y Díaz Teijeiro, 2005, es:  $\delta D = 8 \delta^{18}O + 7.8$ , la cual muestra una pendiente idéntica a la MWL, pero con un exceso de D ligeramente inferior a esta última y, por lo tanto, sin aportes mediterráneos apreciables. Del mismo modo, Fernández-Chacón (2009) obtuvo una ecuación

muy similar ( $\delta D = 7.4 \delta^{18}O + 6.75$ ) para el agua de precipitación en la zona objeto de este estudio, la cual está de acuerdo con lo observado por Longinelli y Selmo (2003) para el agua de precipitación en Italia. Estos últimos autores también obtuvieron pendientes próximas a 8 y valores de exceso en D menores de 10 unidades de  $\delta$  ( $\delta D = 7.6 \delta^{18}O + 9.2$ ). Sin embargo, estos autores sí llegaron a encontrar una gran variabilidad en los valores de exceso en D, hasta de +19, cuando consideraron episodios estacionales de recarga. Por lo tanto, incluso en una zona situada en pleno centro de la cuenca mediterránea, como es el caso de la Península Italiana, la recarga efectiva de los acuíferos presentan valores de D próximos a +10, que es el teórico de la MWL de Craig (1961), lo que concuerda con los datos de precipitación en España y con los obtenidos a partir de las muestras del Sistema Termal de Alicún de las Torres.

El exceso en deuterio D, tal y como lo definió Dansgaard (1964), constituye un parámetro que permite detectar masas de humedad procedente de áreas continentales, así como definir muestras de agua que están afectadas por evidentes procesos de evaporación (Gat, 2000). En el caso del Sistema Termal de Alicún de las Torres, las muestras de agua subterráneas se alinean en torno a una recta, denominada recta de evaporación (RE) que, teniendo su origen en la recta MWL, presenta una pendiente de 3.3 ( $\delta D = 3.3 \delta^{18}O + 32.1$ ). Este valor es similar al obtenido en otras áreas de latitudes intermedias con clima semiárido (Gat, 1996). Así, por ejemplo, en esta misma cuenca, Fernández-Chacón (2009) obtiene rectas de evaporación con una pendiente media de 4.3. Sin embargo, este mismo autor, para alguna de las unidades hidrogeológicas de la cuenca, obtiene rectas de evaporación con pendientes similares a la obtenida en este estudio. Así mismo, las aguas de lluvia de regiones áridas del norte de África, por ejemplo en Túnez, se alinean en torno a rectas de evaporación con pendientes de 5.4 (Jeribi et al., 2004); en Marruecos, en torno a rectas con pendientes de 4.9 (Ouda et al., 2005); y, en Egipto, a rectas con pendientes de 6.4 (Hamza et al., 2004). De hecho, rectas de evaporación con pendientes comprendidas entre 1 y 3 son normales en el norte de África y en el sur de la Península Ibérica. Así por ejemplo, en el Parque Nacional de Doñana se han registrado rectas de evaporación con pendientes de 4.4 para las aguas superficiales, y pendientes algo menores, comprendidas entre 2 y 3, para los niveles afectados por procesos de fraccionamiento isotópico debidos a la difusión del agua en el suelo y a la evaporación asociada (Lozano et al., 2001)

De acuerdo con todo ello, se sugiere que las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres se pueden clasificar en dos grupos diferentes:

i) El primero agruparía las muestras de aguas más ligeras y estaría integrado por las procedentes del acuífero carbonático de Blanquizaes; es decir, las tomadas del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, las de los manantiales termal de Alicún de las Torres y las de la acequia del Toril. En ésta, la tendencia observada hacia valores más ligeros en los puntos mas distales puede estar relacionada con la paulatina precipitación de calcita en forma de travertino, ya que el  $O_2$  de este carbonato tiene valores próximos +22 ‰ (V-SMOW), y/o con los procesos

de desgasificación de  $\text{CO}_2$ , a pesar de que estos procesos suelen ser más comunes en sistemas diagénéticos cerrados, en los que la razón roca/agua es alta, que en sistemas abiertos como es el de Alicún de las Torres (Sheppard, 1986). A este primer grupo pertenecen también las muestras de agua tomada en el sondeo del Cortijo de Casa Blanca, las cuales presentan valores algo más negativos en el  $\delta\text{D}$ . Todos estos valores isotópicos son, en general, más negativos de lo esperado, lo que se puede justificar por recargas a altitudes relativamente altas. Por ejemplo, el manantial de Alicún de las Torres está situado a una altitud de 789 m.s.n.m., altitud similar a la de la ciudad de Granada (680m). Sin embargo, el agua de lluvia en esta ciudad presenta un valor medio ponderado en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de -7.4 ‰ (V-SMOW) (Delgado et al., 1991) frente a los valores de aproximadamente -8.5 ‰ (V-SMOW) del manantial de Alicún. Considerando que el efecto altitud origina cambios entre -0.2 y -0.5 ‰ por cada 100 m de cota (Moser y Stichler, 1974; Gat, 1980; Niewodniczanski et al., 1981; Holdsworth et al., 1991; Cruz San Julian et al., 1992; Raya et al., 2003), sería posible estimar la altitud media de la recarga. Raya (2003) y Raya et al., (2004) obtuvieron diferentes gradientes por el efecto altitud en función de los tramos que consideraron. Así, para el tramo comprendido entre 670 y 2.200 m.s.n.m. obtuvieron un gradiente para el  $\delta^{18}\text{O}$  de -0.2 ‰/100 m, lo que permite estimar que la altitud media de la recarga de los manantiales de Alicún de las Torres se sitúa en 1400 m.s.n.m, aproximadamente, Valores similares (1350-1550 m.s.n.m) han sido estimados por Fernández-Chacón (2009)

ii) El segundo grupo de muestras estaría integrado por las aguas procedentes de los acuíferos detríticos miopliocuaternarios y de las subunidades de El Mencil y del Cerro de Alicún. Estas muestras se caracterizan por situarse a la derecha de la recta MWL, presentando un exceso en D por debajo de 10 unidades de  $\delta$ , incluso con valores negativos en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de hasta -4. Estos valores son indicativos de procesos de evaporación que, de alguna forma, están afectando al acuífero y/o a las condiciones de recarga (Gat, 1996, 2000). La diferencia existente entre este conjunto de muestras, pertenecientes al denominado Flujo A, con respecto a las muestras del Flujo B puede explicarse considerando que las zonas de recarga de estas últimas tienen una altitud media comprendida entre 1450 y 1800 m, mientras que las aguas del flujo A se recargan a altitudes inferiores y, por lo tanto, enriquecidas en los isótopos pesados por el efecto altitud. Además, en las zonas en las que se tomaron estas muestras es muy frecuente la evaporación del agua superficial, lo que conlleva un enriquecimiento en los isótopos pesados de estas aguas (Custodio y Llamas, 1983 y Gat y Garmi, 1970), desplazándolas así hacia la derecha de la recta MWL de Craig (1961)

Por otra parte, el seguimiento realizado durante 4 años de las señales isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ ) de las aguas de los manantiales de Alicún de las Torres y del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, ubicado en la subunidad de Blanquizaes, ha permitido evaluar la variabilidad temporal de la signatura isotópica de dichas aguas (Fig. 3. 37). De acuerdo con esta representación gráfica, ambas signaturas isotópicas son bastante constantes a lo largo del tiempo, lo que

sugiere que las recargas estacionales no parecen afectar a las aguas del sistema. Este hecho indicaría la existencia de un acuífero relativamente confinado, posiblemente con una contribución importante de agua fósil.

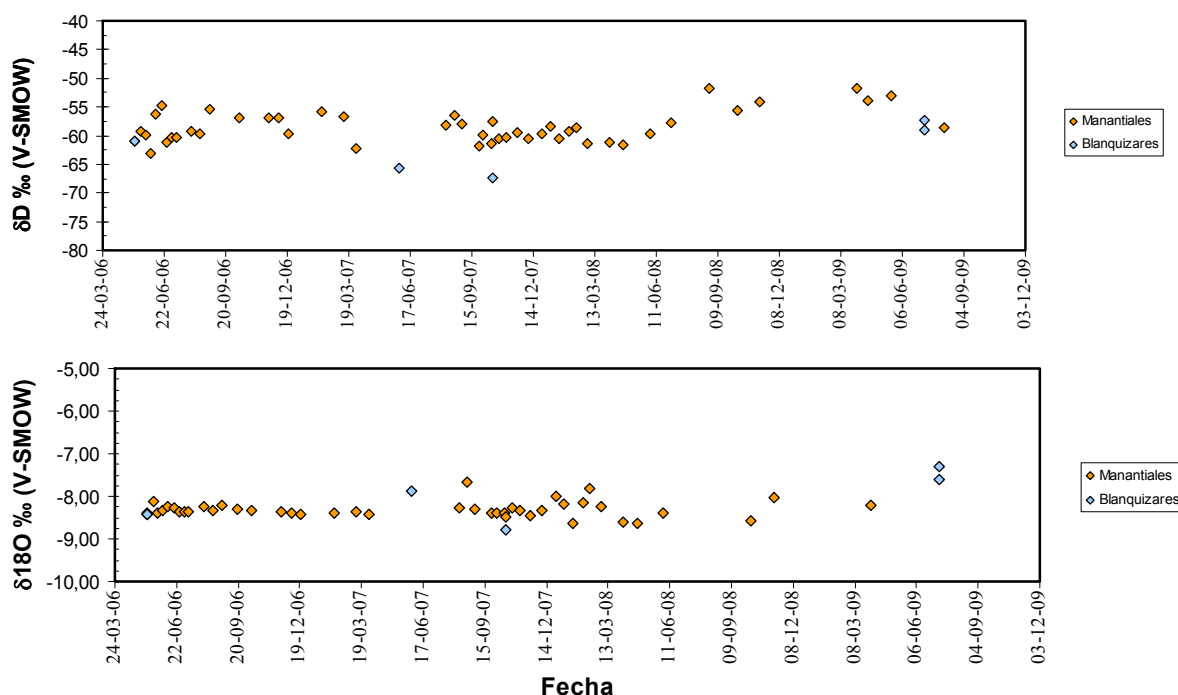


Fig. 3. 37. Evolución de las señales isotópica  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  de las aguas procedentes del manantial termal de Alicún y del sondeo del cortijo de Casa Blanca.

### c. Valores de $\delta^{13}C$ del DIC de las aguas

Por lo que se refiere a las señales isotópicas del carbono inorgánico disuelto ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) en las aguas del sistema (Fig. 3. 38), se observa que éstas cubren un amplio rango de valores de  $\delta^{13}C$ , el cual está comprendido entre -2 ‰ (V-PDB), valor de alguna muestra tomada en el manantial termal de Alicún de las Torres, y -11 ‰ (V-PDB) de alguna otra procedente del acuífero miopliocuatrnario (ver Fig. 3. 39)

Las señales isotópicas ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ) de las muestras procedentes de los manantiales de Alicún de las Torres se distribuyen alrededor de un valor medio de -4.5 ‰ (V-PDB). Del mismo modo, las aguas procedentes de la salida del manantial, concretamente del aliviadero de la acequia del Toril, tienen valores comprendidos entre -3 y -4 ‰, por lo que se puede decir que el DIC de estas aguas está ligeramente enriquecido en  $^{13}C$  con respecto a las del manantial. A su vez, las muestras del sondeo del cortijo de Casa Blanca, procedentes del acuífero carbonático de Blanquizaes, presentan valores comprendidos entre -5.8 y -7 ‰ (V-PDB), los cuales son muy similares a los medidos en las muestras de los manantiales de Alicún de las Torres. Un valor similar, -5.24 ‰ (V-PDB), se ha medido en la muestra ADT-1, procedente de la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega. Por otra parte, las muestras más empobrecidas en  $^{13}C$  son las

procedentes del acuífero detrítico de la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, cuyos valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  oscilan entre -8 y -11 ‰ (V-PDB), así como la muestra procedente de la subunidad de El Mencil, que presenta un valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de aproximadamente -10 ‰ (V-PDB) (Fig. 3. 39)

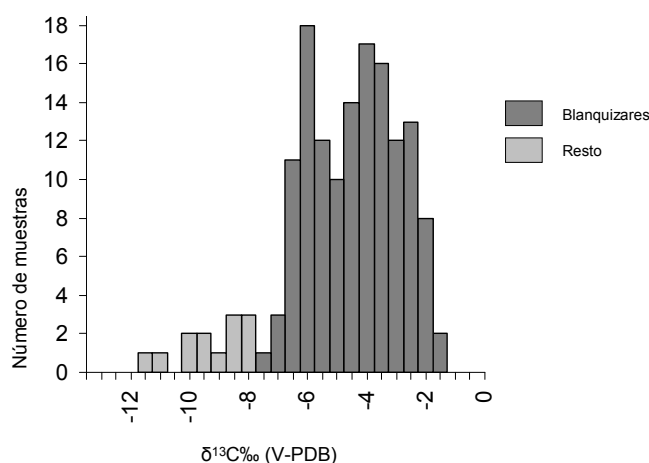


Fig. 3. 38. Histograma de los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  en las muestras de agua del Sistema Termal de Alicún de las Torres.

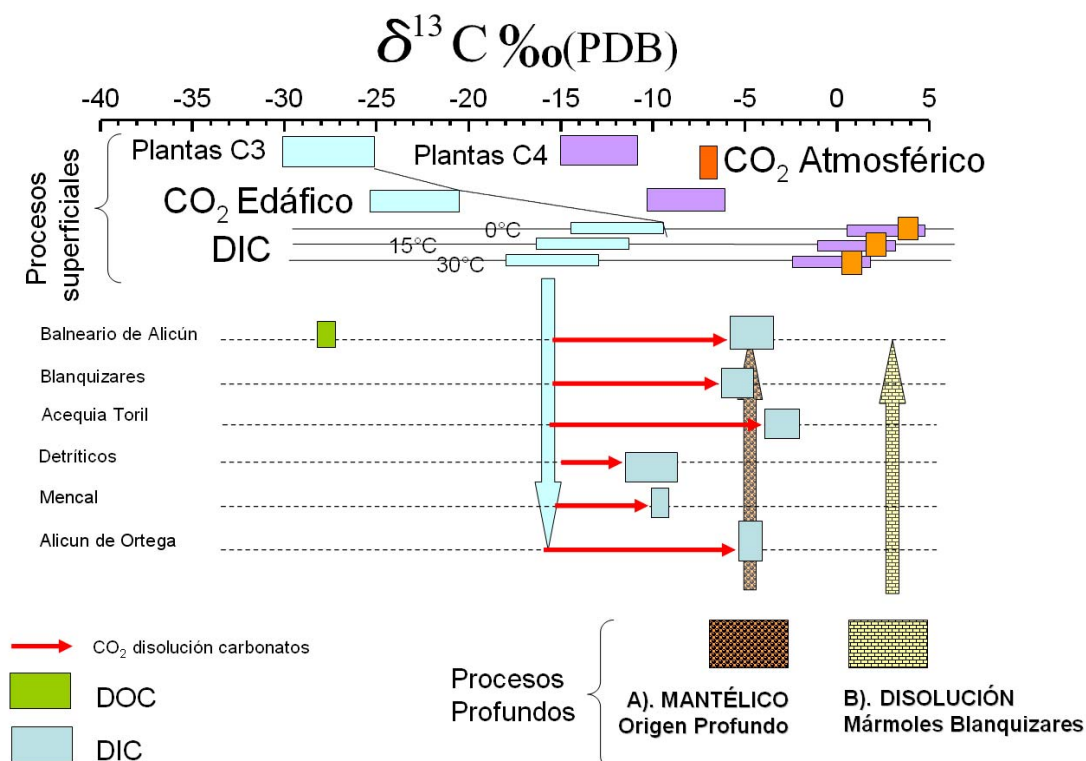


Fig. 3. 39. Representación gráfica de la signatura isotópica del carbono inorgánico disuelto (DIC) en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres. En la parte superior se representan los valores isotópicos más frecuentes de las plantas de tipo C3 y C4 (Deines, 1980). El  $\text{CO}_2$  edáfico está enriquecido en un 4.5 ‰, aproximadamente, con respecto a la biomasa vegetal (Cerling, 1984; 1991). La diferencia entre los valores del  $\text{CO}_2$  edáfico y del DIC depende de la temperatura y del pH. Este valor será próximo a 0 ‰ a pH cercanos a 5, pero llega a ser relativamente independiente del pH a valores comprendidos entre 7.5 y 8 (Romanek et al., 1992). Considerando que los medios en los que precipitan los carbonatos son relativamente básicos, el efecto del pH puede despreciarse, ya que solamente es efectivo para valores de pH inferiores a 7.5. Por lo tanto, en este caso, sólo se considerará el efecto temperatura. De este modo, se pueden hacer cálculos teóricos del  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC y la calcita, considerando que: i) el sistema calcita-bicarbonato es relativamente simple e independiente de la temperatura, enriqueciéndose siempre la calcita en un 1 ‰ (Romanek et al., 1992); y ii) la ecuación que relaciona el fraccionamiento isotópico del C para el sistema calcita- $\text{CO}_2$  en función de la temperatura (Romanek et al., 1992). Para la realización del esquema hemos considerado temperaturas de 0°C, 15°C y 30°C. (Fig. 3. modificada de Reyes et al., 1998; Delgado y Reyes, 2004). En la parte inferior de la figura están representados los posibles procesos profundos, con la situación de los mármoles y calizas de Blanquizaes y las flechas rojas representan el aporte de C procedente de la disolución de carbonatos

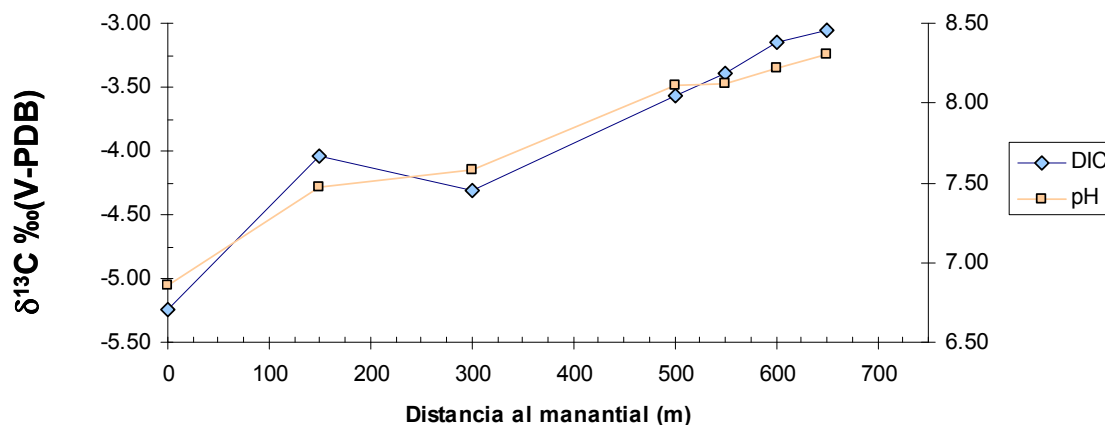
De lo anteriormente expuesto se deduce que las muestras de aguas estudiadas se pueden agrupar en dos conjuntos en función de sus valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . El primero, formado por las muestras de agua tomadas en los manantiales termales de Alicún de la Torres, en la acequia-aliviadero del Toril, en el cerro de Alicún de Ortega y en las de la unidad de Blanquizaes, presentan valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  comprendidos entre -3 y -7 ‰ (V-PDB), con un máximo alrededor de -4 ‰ (V-PDB), mientras que el segundo, constituido por las muestras del acuífero detrítico y por la muestra de la subunidad de El Mencal, presenta valores mucho más negativos, alcanzando cifras de hasta -11 ‰ (V-PDB).

En función de estas firmas isotópicas, y tomando como referencia la Fig. 3. 39 y considerando que en la zona de recarga el agua meteórica siempre incorpora C ligero ( $^{12}\text{C}$ ) procedente de la cobertura vegetal (Cerling, 1984 y 1991), se sugiere que los principales procesos profundos que pueden aportar C a las aguas son, por una parte, la disolución de rocas carbonáticas, fundamentalmente los mármoles y calizas del manto de Blanquizaes, los cuales presentan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  comprendidos entre 2.35 y 2.75 ‰ (V-PDB) en las 5 muestras analizadas, y por otra, el aporte de origen mantélico, más profundo que el anterior y, caracterizado por valores próximos a -5 ‰ (V-PDB) ( ver Fig. 3. 39) (Hoefs, 1980). Por consiguiente, estos procesos profundos son los que pueden aportar C inorgánico a las aguas, explicándose así los valores relativamente intermedios del  $\delta^{13}\text{C}$  que tienen las aguas de este grupo. A este hecho hay que añadir que el contenido en DIC de estas ( $\approx 5.5$  mmol/L) es prácticamente el doble que el de las del segundo grupo ( $\approx 3$  mmol/L), lo que sugiere que las primeras han tenido que captar ese C de otra fuente adicional a la orgánica, como puede ser el procedente de la disolución de la dolomita de los materiales calcáreos del sistema durante el proceso de dedolomitización ya apuntado descrito en el apartado dedicado al modelo hidrogeológico conceptual del Sistema Termal de Alicún de Las Torres.

Las muestras pertenecientes al segundo grupo, caracterizado por valores más dispersos y negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ , están afectadas por un mayor aporte de  $^{12}\text{C}$  procedente de la descomposición de la cobertura vegetal, ya que el  $\text{CO}_2$  originado por los procesos de respiración propios de ambientes edáficos está muy empobrecido en  $^{13}\text{C}$  (Cerling, 1984). A este hecho, hay que añadir que las muestras de este grupo se pueden relacionar con una zona de recarga asociada a un medio vadoso, el cual, incluso en sistemas áridos, tiene concentraciones de  $\text{CO}_2$  muy superiores a las concentraciones existentes en la atmósfera (Quade y Cerling, 1990) y con valores muy negativos  $\delta^{13}\text{C}$ . De hecho, son frecuentes contenidos en  $\text{CO}_2$  comprendidos entre 4,000 y 8,000 ppmV frente a los 370 ppmV de la atmósfera, llegando a alcanzar valores de hasta 25,000 ppmV en suelos de zonas climática húmedas (Cerling, 1991). Estos dos hechos, pueden coexistir en las zonas de recarga de las aguas pertenecientes a este grupo, lo que justificaría los valores de hasta -11 ‰ (V-PDB) medidos en alguna muestra de este grupo.

Por último, se ha analizado también la evolución del DIC y del pH del agua de la acequia-aliviadero de El Toril a distintas distancias del manantial principal de Alicún de las Torres. Este análisis ha tenido como finalidad determinar la evolución del C a lo largo de unos 700m desde la salida del manantial (Fig. 3. 40). En ese tramo, las aguas del manantial evolucionan perdiendo C, tanto por desgasificación de  $\text{CO}_2$  como por la precipitación de calcita en forma de travertinos.

A lo largo del trayecto se observa un ligero incremento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , lo que sugiere que durante los procesos fotosintéticos, abundantes en dicha acequia-aliviadero, se produce fundamental y preferentemente el consumo del  $^{12}\text{C}$  (Hollander y McKenzie, 1991; Aravena et al., 1992). La presencia de abundantes algas a lo largo de todo el cauce, junto con los procesos inorgánicos de desgasificación, en los que se libera preferentemente el  $^{12}\text{C}$  (Mook et al., 1974), explicarían la evolución en la composición isotópica del DIC hacia valores más positivos y el incremento progresivo del pH (ver Fig. 3. 40). Por ello, se sugiere que la conjunción de estos factores biológicos y físico-químicos podría justificar esta tendencia anómala de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de las aguas de la acequia aliviadero, ya que la precipitación de travertinos, normalmente enriquecidos en 1 ó 2 unidades de  $\delta$  respecto al DIC (Turi, 1986; Romanek et al., 1992), debería conducir a valores cada vez más negativos del DIC de las citadas aguas, al contrario de lo que realmente ocurre (ver Fig. 3. 40).



**Fig. 3. 40.** Representación de la evolución de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de las aguas en función de la distancia desde la salida del manantial principal.

A modo de conclusión preliminar, se puede argumentar la utilidad del estudio de los isótopos estables del H y el O para deducir que durante la evolución de las aguas del sistema han tenido lugar procesos de evaporación, desgasificación de  $\text{CO}_2$  y/o de interacción agua/roca, y que las lluvias procedentes del área marítima mediterránea no han tenido influencia en los valores de  $\delta\text{D}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas del sistema termal estudiado. Además, se ha puesto de manifiesto que, dada la escasa variación de los valores de estos isótopos a lo largo del tiempo, las aguas del



sistema no están afectadas por recargas estacionales, lo que es indicativo de la existencia de un acuífero relativamente confinado, posiblemente con una contribución importante de agua fósil. A su vez, el estudio del fraccionamiento isotópico del carbono ha permitido establecer el origen del DIC en las aguas del sistema y estudiar la variación de la signatura isotópica de las aguas del manantial desde su salida hasta que se produce la desgasificación y precipitación de los travertinos, evolución que está muy afectada y condicionada, además, por procesos biológicos, los cuales alteran la evolución normal de la signatura isotópica de estas aguas.

### 3. 6. 2. Isótopos Radiactivos

#### a. Muestras

Las muestras utilizadas para el estudio de los isótopos radiactivos en las aguas del sistema termal a Alicún han sido: AL-35, recogida durante la campaña de toma de muestras realizada en Febrero de 2009, y G-1, OL-1, HV-1, ADT-1, AL-1, AL-2, AL-3 y AL-4, tomadas durante la campaña de Septiembre del mismo año.

De estas muestras, AL-1, AL-2, AL-3, AL-4 y AL-35 se tomaron en los manantiales termales de Alicún, la muestra G-1 procede del sondeo de abastecimiento de Gorafe, HV-1 se tomó en el manantial de Hernán-Valle, ADT-1 pertenece a un manantial de Alicún de Ortega y OL-1 de una fuente fría localizada a los pies del cerro de El Mencil.

#### b. El U disuelto y la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (A.R)

La concentración de U en las muestras estudiadas se ha determinado independientemente por campañas. Así, el contenido en U correspondiente a la muestra AL-35, recogida en la primera campaña y determinado mediante KPA es muy semejante, tanto en la alícuota sin acidular como en la acidulada (Tabla 3. 11). Este hecho es indicativo de que la escasa cantidad de U existente en este agua se encuentra solamente en solución verdadera y no asociado a coloides naturales o neoformados en el agua durante su almacenamiento.

**Tabla 3. 11.** Concentración de U en la muestra AL-35 del manantial de Alicún de las Torres medido mediante KPA

Referencia	U (ppb) sin acidular	U (ppb) aciduladas y filtradas
AL-35	1.7	1.5

El análisis de las actividades del  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y del contenido total de U mediante espectrometría  $\alpha$  (Tabla 3. 12) muestra que: i) el contenido total de U medido mediante esta técnica es ligeramente superior al medido mediante KPA y que la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  es muy superior a la unidad, lo que es un fenómeno normal en las aguas oxidantes como se explicará más adelante.

**Tabla 3. 12.** Análisis isotópico del U de la muestra AL-35 mediante espectrometría  $\alpha$ 

Referencia	Actividad $^{234}\text{U}$ (mBq/L)	Actividad $^{238}\text{U}$ (mBq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	[U] ( $\mu\text{g/L}$ )
AL-35	$39 \pm 1$	$23 \pm 1$	$1.70 \pm 0.09$	$1.86 \pm 0.06$

Dada la ligera discrepancia existente entre las concentraciones de U total de la muestra AL-35 obtenidas por KPA y por espectrometría alfa, la muestra fue también analizada por espectrometría de masas acoplada a un sistema de inducción de plasma (ICP-MS), lo que ha permitido establecer la comparación entre los valores obtenidos mediante las tres técnicas (Tabla 3. 13) Los resultados muestran la concordancia existente entre los obtenidos mediante espectrometría alfa y por ICP-MS, mientras que el obtenido mediante KPA resulta ser algo inferior. En cualquier caso, se puede decir que las aguas termales de Alicún se caracterizan por su bajo contenido en U total, comprendido aproximadamente entre 1 y 2 ppb, a pesar de su naturaleza oxidante y sulfatada-bicarbonatada, condiciones idóneas para transportar mayor cantidad de U en forma de complejos bicarbonatados y/o sulfatados de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Esta escasa cantidad de U disuelto sugiere que las aguas del manantial de Alicún interaccionan con rocas con escasa cantidad en este elemento.

**Tabla 3. 13.** Comparación entre de los resultados obtenidos para la concentración de U total de la muestra AL-35 por las distintas técnicas analíticas empleadas.

Referencia	U (ppb) (KPA)	U (ppb) (ICP-MS)	U (ppb) (ESPECTR. $\alpha$ )
AL-35	1.5	1.75	$1.86 \pm 0.06$

Al igual que se ha hecho para la muestra AL-35, las muestras tomadas durante la segunda campaña también fueron analizadas por las tres técnicas anteriormente mencionadas (Tabla 3. 14). Los resultados indican que las muestras correspondientes a los manantiales termales secundarios de Alicún (AL-1 y AL-4) tienen contenidos en U total muy semejantes a la muestra del manantial principal en explotación (AL-35), y ligeramente inferiores a las muestras ADT-1 del manantial Alicún de Ortega y particularmente a la HV-1, del manantial de Hernán-Valle. Al igual que en la muestra AL-35, los resultados obtenidos mediante las tres técnicas analíticas en esta tanda de muestras presentan diferencias del mismo orden de magnitud. Además, se comprueba que las concentraciones de U total de las aguas en el Sistema Termal de Alicún de las Torres, considerado en su conjunto, son bastante bajas y comprendidas entre 1 y 4 ppb, aproximadamente.

**Tabla 3. 14.** Concentración de U en las muestras de agua de la segunda campaña

Referencia	U (ppb) (KPA)	U (ppb) (ICP-MS)	U (ppb) (ESPECTR. $\alpha$ )
G-1	2.4	2.393	2.3 $\pm$ 0.2
AL-1	1.7	2.032	1.7 $\pm$ 0.1
AL-4	1.6	1.951	2.1 $\pm$ 0.2
OL-1	1.0	0.756	0.53 $\pm$ 0.04
HV-1	3.8	3.965	3.4 $\pm$ 0.3
ADT-1	2.5	-	2.7 $\pm$ 0.2

En la Tabla 3. 15 se recogen igualmente valores de la relación de actividades  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (AR), observándose en todas las muestras, al igual que en la muestra AL-35, que esta relación es siempre superior a la unidad.

**Tabla 3. 15.** Análisis isotópico del U de las muestras de agua de la segunda campaña

Referencia	Actividad $^{234}\text{U}$ (Bq/L)	Actividad $^{238}\text{U}$ (Bq/L)	AR $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	[U] ( $\mu\text{g/L}$ )
G-1	0.039 $\pm$ 0.003	0.028 $\pm$ 0.002	1.39 $\pm$ 0.15	2.3 $\pm$ 0.2
AL-1	0.038 $\pm$ 0.002	0.021 $\pm$ 0.002	1.8 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.1
AL-4	0.041 $\pm$ 0.002	0.025 $\pm$ 0.002	1.64 $\pm$ 0.15	2.1 $\pm$ 0.2
OL-1	0.0091 $\pm$ 0.001	0.0066 $\pm$ 0.001	1.39 $\pm$ 0.11	0.53 $\pm$ 0.04
HV-1	0.094 $\pm$ 0.004	0.042 $\pm$ 0.002	2.24 $\pm$ 0.14	3.4 $\pm$ 0.3
ADT-1	0.061 $\pm$ 0.004	0.033 $\pm$ 0.002	1.85 $\pm$ 0.17	2.7 $\pm$ 0.2

### c. Actividad del $^{226}\text{Ra}$ disuelto

La medida de la actividad del  $^{226}\text{Ra}$  en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres sólo se ha realizado en la muestra del manantial principal (AL-35) tomada en la primera campaña. De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 3. 16) la actividad de este radionucleido está por debajo del límite de detección de la técnica de medida usada, que ha sido el centelleo líquido y siguiendo el método que se resumen al pie de la Tabla 3. 16. Este resultado evitó medir las muestras tomadas durante la segunda campaña, alguna de ellas pertenecientes también a los manantiales secundarios del balneario de Alicún.

**Tabla 3. 16.** Actividad del  $^{226}\text{Ra}$  en la muestra AL-35 del manantial de Alicún de las Torres.

Referencia	Actividad (mBq/L)	Método
AL-35	< 140	*LSC Rn 795mL

\*LSC: significa determinación mediante centelleo líquido (Liquid Scintillation Counting); Rn significa que la actividad de la muestra fue determinada indirectamente, midiendo la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  generado después de 21 días. Las últimas cifras representan la cantidad de muestra tomada en cada caso.

En consecuencia, la actividad del  $^{226}\text{Ra}$ , predecesor del  $^{222}\text{Rn}$ , en las aguas del manantial de Alicún de las Torres sólo permite concluir que es extremadamente baja.

#### **d. Actividad del $^{222}\text{Rn}$ disuelto**

Al igual que se hizo para el U y se intentó para el  $^{226}\text{Ra}$ , la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  disuelto en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, se midió en las muestras tomadas en la primera (AI-35) (Tabla 3. 17) y en la segunda campaña: G-1, G-2 (sondeo abastecimiento Gorafe), AL-4, AL-2, AL-3 (manantiales termales secundarios de Alicún), ADT-1 (manantial de Alicún de Ortega), AL-1a, AL-1b (manantiales termales secundarios de Alicún), HV-1a y HV-1b (manantial de Hernán-Valle)

**Tabla 3. 17.** Actividad del  $^{222}\text{Rn}$  de la muestra AI-35 del manantial principal de Alicún.

Referencia	Coordenadas	Actividad(Bq/L)
AL-35	N37° 30.609' W3° 6.345'	55.5 ± 8.7

Igualmente, en la Tabla 3. 18 se recogen los resultados de la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  de las muestras de la segunda campaña de los que se puede argumentar lo siguiente: entre este grupo de muestras destacan por, su mayor actividad de  $^{222}\text{Rn}$ , aquellas que pertenecen a los diferentes manantiales termales secundarios de Alicún, pero que, al contrario del manantial principal del que procede la muestra AI-35, están al aire libre. Este hecho puede explicar que la actividad de las primeras sea menor que la de la segunda si se considera que las muestras de los manantiales termales secundarios están sometidos a procesos de desgasificación del  $^{222}\text{Rn}$ , que es un isótopo gaseoso de difusión rápida.

**Tabla 3. 18.** Actividad del  $^{222}\text{Rn}$  disuelto en las muestras de la segunda campaña

Muestra	Actividad (Bq/L)
G-1	7.2 ± 0.3
G-2	0.23 ± 0.04
AL-4	7.2 ± 0.3
AL-2	24.6 ± 0.9
AL-3	21.8 ± 0.8
AL-1a	19.8 ± 0.7
AL-1b	16.2 ± 0.6
HV-1a	5.1 ± 0.2
HV-1b	6.2 ± 0.3

Al comparar los resultados que se han obtenido en la muestra AL-35, tomada en Febrero de 2009, con los obtenidos de las muestras recogidas en los manantiales secundarios y no explotados de la zona del balneario de Alicún en Septiembre del mismo año, se observa que: i) la actividad del  $^{222}\text{Rn}$  en la muestra de la segunda campaña es bastante menor que en la muestra tomada en la primera; ii) aunque esta diferencia puede deberse a procesos de desgasificación del  $^{222}\text{Rn}$  en los manantiales al aire libre, conviene recordar que el manantial principal y en explotación está situado en una cámara con ventilación continua, al objeto de

evitar acumulaciones de este gas nocivo, particularmente para los operarios del balneario; iii) a pesar de estas diferencias, los valores medidos en ambas campañas en los manantiales de la zona del balneario están en el mismo orden de magnitud y en el entorno del valor de referencia oficial usado por el balneario que es de 32 Bq/L, valor intermedio entre los obtenidos en las dos campañas. Todo ello sugiere que, aunque puede existir realmente una variación temporal en la concentración de  $^{222}\text{Rn}$  disuelto en las aguas, ésta no es lo suficientemente importante, ya que las actividades están siempre dentro del mismo orden de magnitud.

De acuerdo con Przylibski (2009), la presencia de  $^{222}\text{Rn}$  en el agua se relaciona con:

- i) la concentración de  $^{226}\text{Ra}$  en la roca del reservorio;
- ii) el coeficiente de emanación de dicha roca;
- iii) la mezcla de diferentes componentes en la roca;
- iv) la presencia de algún gas portador del Rn;
- v) el flujo del agua.

La concentración de  $^{222}\text{Rn}$  en el agua está en principio ligada al equilibrio secular con su predecesor en la cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$ , el  $^{226}\text{Ra}$ . En rocas muy ricas en  $^{226}\text{Ra}$ , como son las rocas ígneas ácidas (granitos y riolitas), las metamórficas (gneises), y algunas rocas sedimentarias de grano fino (arcillas y limos), el  $^{222}\text{Rn}$  producido en ellas puede liberarse al agua por procesos de retroceso nuclear, por lo que la distribución de estos isótopos en relación a la superficie de los minerales va a tener una importancia primordial para que se produzca dicha liberación. Solamente si el  $^{226}\text{Ra}$  se encuentra en las partes más externas de los cristales de los minerales, su hijo, el  $^{222}\text{Rn}$ , puede liberarse hacia los poros y fracturas de dichas rocas, los cuales, si están rellenos de agua, favorecerán la migración del  $^{222}\text{Rn}$ . Como consecuencia, las zonas de las rocas que estén más fracturadas serán las más favorables para que el gas  $^{222}\text{Rn}$  migre hacia la superficie.

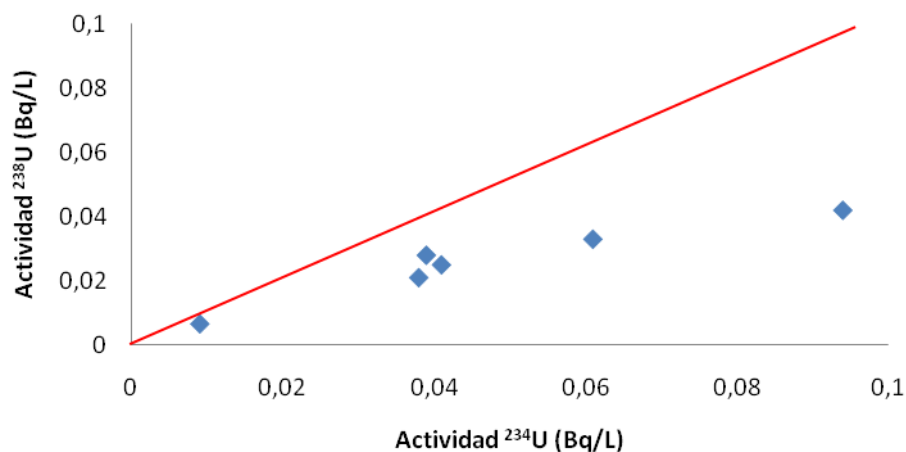
En general, el transporte del  $^{222}\text{Rn}$  está influido por los siguientes factores:

- a) Cuando dicho nucleido se produce por debajo del nivel freático, éste puede disolverse en el agua o ser desgasificado de ella con el paso de otros gases, tales como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . El agua transporta menos del 1% del  $^{222}\text{Rn}$  formado y éste normalmente no puede ser transportado a más de 100m de distancia desde donde se ha generado dada su vida corta en relación con la velocidad del flujo de agua (Przylibski, 2009). Sin embargo, en zonas de fractura donde el flujo de agua es más rápido, el  $^{222}\text{Rn}$  puede alcanzar mayores distancias.
- b) Como se ha indicado, la presencia de otros gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), que actúen como portadores (*carrier*), es un factor importante para el transporte del  $^{222}\text{Rn}$  (Etiope y Martinelli, 2002) Este proceso puede implicar un transporte suficientemente rápido como para generar aguas con concentraciones altas de  $^{222}\text{Rn}$  pero pobres en  $^{226}\text{Ra}$ .

- c) Además, el factor más importante y el que controla la concentración de  $^{222}\text{Rn}$  en el agua es la presencia de una roca rica en U.
- d) Por otro lado, hay que tener en cuenta también que la capacidad de lixiviación del agua y el tiempo de residencia de la misma son factores que pueden ser muy influyentes para que se produzca la migración del  $^{222}\text{Rn}$  hacia la superficie.

En general, los resultados obtenidos en la región que nos ocupa permiten sugerir que la composición química de las aguas viene controlada por la interacción con la matriz de las rocas y por los límites de solubilidad de algunas fases minerales. El agua del balneario de Alicún de las Torres presenta una ligera actividad debida al  $^{222}\text{Rn}$  a pesar de sus contenidos tan bajos en  $^{226}\text{Ra}$  y en U. Este hecho puede explicarse por los procesos de interacción entre estas aguas y las rocas, como ya se ha comentado, y por la alta solubilidad del  $^{222}\text{Rn}$  en el agua. Sin embargo, en el medio rocoso subyacente de la zona no se conocen rocas ricas en  $^{238}\text{U}$ , como pueden ser las rocas ígneas ácidas. Solamente se puede mencionar la existencia de ortogneises en el Complejo Nevado Filábride, pero no hay certeza de que estos materiales se encuentren debajo de la cobertera terciaria de la Cuenca de Guadix. Sin embargo, la existencia de rocas ricas en sulfatos pertenecientes a los mantos alpujárrides, fundamentalmente al de Blanquizaes, así como a lo largo de la serie sedimentaria terciaria de Cuenca de Guadix, sí está probada. En este sentido, los iones sulfatos son excelentes precipitantes del Ra ( $^{226}\text{Ra}$ ), por lo que el origen del  $^{222}\text{Rn}$  puede relacionarse con la existencia de  $\text{RaSO}_4$  en dichos materiales sedimentarios salinos. No obstante, el padre del  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{238}\text{U}$ ) seguiría, en principio, sin poder ser explicado. En este sentido, llama poderosamente la atención las concentraciones tan bajas de U que se han medido en todas las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, comprendidas entre 1 y 4 ppb. Otra posibilidad para explicar el  $^{222}\text{Rn}$  existente en las aguas de Alicún es que su emanación se produjera rápidamente y facilitado por la presencia del  $\text{CO}_2$  desde zonas más profundas de la corteza, la cual estaría atravesada por el gran accidente tectónico que atraviesa la zona, como es la falla de Cádiz-Alicante. Un proceso similar ocurre en los baños termales de Las Caldas (Cantabria) que, con  $\text{CO}_2$  en forma de DIC y situado en un macizo calizo muy pobre en U, también presenta actividades altas de  $^{222}\text{Rn}$ , probablemente procedente de zonas profundas de la corteza atravesadas por una gran falla existente en la zona, la cual serviría, a su vez, como vía rápida de escape de dicho radionucleido (Soto et al., 1995, Soto y Gomez, 1999).

Por otra parte, la relación de actividad  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (AR) es mayor que la unidad en todas las muestras analizadas (ver Tablas 3.14 y 17) como puede observarse también en la gráfica de la Fig. 3. 41. Este comportamiento es normal para aguas subterráneas (Ivanovich y Harmon, 1982), y puede ser debido a diferentes procesos:



**Fig. 3. 41.** Representación gráfica de la actividad del  $^{238}\text{U}$  frente a la del  $^{234}\text{U}$  de las muestras de agua analizadas. La línea roja es la bisectriz del cuadrante, que indica la situación de equilibrio entre ambos isótopos ( $AR=1$ ). Obsérvese que todas las muestras se localizan por debajo de la recta de equilibrio.

- a) El  $^{234}\text{U}$  procedente de la desintegración del  $^{238}\text{U}$ , presente en la roca en estado de oxidación  $4^+$ , adquiere fácilmente un estado de valencia más alto ( $6^+$ ), siendo entonces lixiviado con mayor facilidad por el agua, dando lugar al desequilibrio encontrado.
- b) La desintegración radiactiva del  $^{238}\text{U}$  destruye la red cristalina, de modo que el  $^{234}\text{U}$  se sitúa en una situación “inhóspita” en la red, siendo así más vulnerable a su disolución por el agua que su progenitor (efecto de “Szilard- Chalmers”).
- c) El desequilibrio puede venir dado por el retroceso nuclear del  $^{234}\text{Th}$  (hijo inmediato del  $^{238}\text{U}$ ) dentro de la fase acuosa próxima a la superficie de la roca, con la consecuente desintegración a  $^{234}\text{U}$  en esta fase.

### 3. 7. GASES EN AGUAS

Para el estudio de la geoquímica de los gases del balneario de Alicún de las Torres se han determinado, por un lado, la composición de los gases disueltos en el agua (Tabla 3. 19); la de los gases libres (Tabla 3. 20) y la de los gases ocluidos en la fase líquida, incluyendo la relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , expresada como R/Ra, donde R es la relación medida en la muestra y  $R_a$  es la del aire:  $1,39 \times 10^{-6}$  (Tabla 3. 21)

**Tabla 3. 19.** Contenidos en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , Ne, He,  $\text{H}_2$  en la fase gaseosa disuelta en el agua y  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$ .

Muestra	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ )	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	Ar	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	Ne	He	$\text{H}_2$
AL-35	-11.6	48.622	49.644	1.156	0.0031	0.574	-	0,00091	-
Gas Disuelto (% del Volumen)									

**Tabla 3. 20.** Contenidos en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ , Ne en los gases libres y  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$

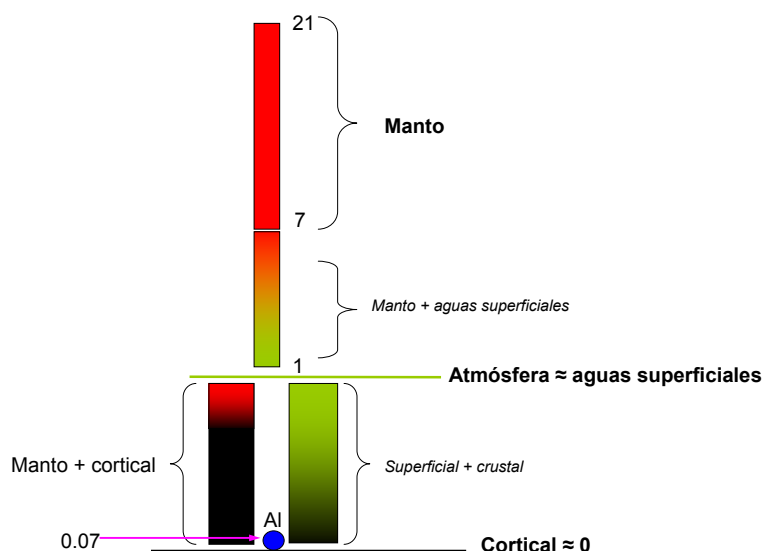
Nombre	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ )	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	Ar	$\text{O}_2$	Ne
AL-35	-10.35	4.74	92.82	0.10	1.65	0.68	0.0009
Gas Libre (% del Volumen)							

**Tabla 3. 21.** Contenidos en HS,  $\text{HCO}_3$ , benceno, tolueno y tricloroetileno en la fase líquida, y R/Ra

Nombre	HS	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> -libre	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He (R/Ra)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (liq)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (liq)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> (liq)
AL-35	1.59	244	2.03	0.07	d.l.d	d.l.d	d.l.d
		Mg/L	Mmol/L		µg/L		



profundidad, saliendo posteriormente hacia la superficie junto con el agua termal. A este respecto conviene señalar que todos los manantiales estudiados en la Cuenca del Duero, con abundantes burbujas, muestran que éstos están constituidos casi exclusivamente por  $N_2$  atmosférico (Vaselli et al., 2009b).



**Fig. 3. 42.** Esquema en el que se representan los valores de la relación  $R/R_a$ , indicando a su vez el origen del He. Valores están tomados de Clark y Fritz (1999).

Los valores de  $\delta^{13}C$  del  $CO_2$  disuelto y libre son muy semejantes entre sí y comprendidos entre -10 y -12 ‰, lo que pueden indicar cierta contaminación de  $CO_2$  biogénico procedente de la actividad edáfica.

Se puede concluir por tanto que, en relación a los gases del agua del manantial de Alicún de las Torres, el  $CO_2$  y el  $N_2$  constituyen casi el 100% de los gases disueltos, mientras que el  $N_2$  constituye casi el 96% de los gases libres, acompañado por un 4% de  $CO_2$ . El  $\delta^{13}C$  del  $CO_2$  disuelto y libre oscila entre -10 y -12 ‰, lo que puede indicar cierta contaminación de  $CO_2$  biogénico procedente de la actividad edáfica.

En definitiva, las señales isotópicas del C del DIC, así como el valor de la relación  $^3He/^4He$   $R/R_a$  inducen a pensar de que el  $CO_2$  de las aguas de Alicún procede de la disolución de carbonatos, sin que exista dato alguno que sugiera un origen más profundo. El  $^{222}Rn$ , aunque más difícilmente explicable por la ausencia aparente de rocas ricas en U, podría también explicarse por la presencia de rocas salinas, ricas en sales sulfatadas, en el registro estratigráfico de la zona. Dichos sulfatos pueden tener suficientemente  $^{226}Ra$  como para explicar en  $^{222}Rn$  existente en las aguas del manantial de Alicún de las Torres. Por otra parte, el comportamiento geoquímico del U y Ra son los suficientemente antagónicos como para que se originen concentraciones de  $^{226}Ra$  en desequilibrio con su padre el  $^{238}U$ , fácilmente oxidable y lixiviable en medios carbonatados y sulfatados, como complejos bicarbonatados y sulfatados,

respectivamente. Estos medios geoquímicos son precisamente los más idóneos para la precipitación de  $^{226}\text{Ra}$ , hijo del  $^{238}\text{U}$  y predecesor del  $^{222}\text{Rn}$ .

### 3. 8. RESUMEN Y CONCLUSIONES PRELIMINARES

En resumen, las principales conclusiones que se han deducido de la modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica realizada en el Sistema Termal de Alicún de Las Torres son las siguientes:

1) En el modelo hidrogeológico propuesto en este estudio se sugiere la existencia de conexión hidráulica entre los acuíferos carbonáticos de Blanquizares y El Mencal. En este modelo se observa cómo las aguas procedentes de las rocas carbonáticas de Blanquizares se mezclan en la subunidad de Los Baños de Alicún con las procedentes de la subunidad carbonática de El Mencal.

2) Desde el punto de vista hidroquímico, se han identificado 6 hidrofacies en función de sus características:

- **La hidrofacies del tipo A**, que son aguas sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, y que parece estar originada por la interacción entre las aguas de recarga con los materiales de la subunidad de Blanquizares. Esta hidrofacies se ha considerado como el término inicial y, por lo tanto, menos evolucionado de las aguas que posteriormente descargan en los manantiales de Alicún de las Torres como hidrofacies del tipo D.
- **La hidrofacies del tipo B**, que son aguas con una composición química más variada que las anteriores y definidas como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas. Su origen puede explicarse por una mezcla entre las aguas de la hidrofacies del tipo A, las de la hidrofacies del tipo C y las de recarga directa.
- **La hidrofacies tipo C**, que son aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas y que drenan los acuíferos carbonáticos Alpujárrides de las subunidades de Quintana y Santa Bárbara, descargan en el acuífero miopliocuaternario, por lo que pueden mezclarse con las aguas procedentes de las subunidades de Hernán Valle y Blanquizares, las cuales pertenecen a la hidrofacies del tipo A
- **La hidrofacies del tipo D**, que son las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres, clasificadas como sulfatadas cálcico-magnésicas, y con menor contenido en bicarbonato que las aguas de hidrofacies A, son las más evolucionadas del sistema, al igual que las aguas que descargan en la subunidad

del Cerro de Alicún de Ortega. El agua de esta hidrofacies es la que, por evolución, procede de la unidad carbonática de Blanquizaes.

- **La hidrofacies del tipo E**, que se ha clasificado como sulfatada-bicarbonatada cálcico-magnésica, drena la Subunidad de El Mencal, además de estar representada en los materiales detríticos circundantes a dicha Subunidad. Esta hidrofacies fue considerada en el modelo hidrogeológico conceptual como uno de los posibles orígenes de las aguas del manantial de Alicún de las Torres.
- **La hidrofacies del tipo F**, clasificada como bicarbonatada-sulfatada-clorurada cálcico-sódica, está compuesta por las aguas con mayores contenidos en Na y Cl del Sistema Termal estudiado. Su origen puede explicarse por la interacción de las aguas procedentes de la subunidad de El Mencal (hidrofacies del tipo E) con los materiales salinos de su sustrato triásico, concretamente del Keuper.

3) El estudio hidroquímico ha permitido identificar también dos flujos principales de agua que controlan la evolución hidrogeoquímica de las aguas del sistema termal:

- **El flujo A**, cuya zona de recarga se localiza en la Subunidad Hidrogeológica de El Mencal y cuyas aguas están caracterizadas por las hidrofacies del tipo E, mientras que las zonas de descarga se sitúan en la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega y cuyas aguas están caracterizadas por la hidrofacies del tipo F.
- **El flujo B**, cuya zona de recarga se sitúa en la Subunidad Hidrogeológica de Blanquizaes, en la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza, y cuyas aguas están caracterizadas por la hidrofacies del tipo A. Esta hidrofacies evoluciona hasta las zonas de descarga en los manantiales de Alicún de las Torres donde las aguas presentan las características propias de la hidrofacies de tipo D.

4) Desde el punto de vista hidrogeoquímico, se sugiere que las características químicas de las aguas del sistema termal de Alicún de Las Torres están controladas por un **proceso global de dedolomitización**, que puede ser descrito como el acoplamiento de varios procesos simultáneos de disolución-precipitación. Así, la subsaturación de las aguas con respecto al yeso y la anhidrita posibilita la disolución de estas fases durante los procesos de interacción agua/roca, lo cual conlleva que las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  y Ca total en solución aumenten. Este incremento en la concentración de Ca en solución y el hecho de que las aguas estén próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita conducen a un estado de sobresaturación con respecto a ambas fases carbonatadas. En esta situación, como ya se ha observado en otros sistemas naturales, la existencia de barreras cinéticas favorece la precipitación de calcita sobre la de la dolomita. Como consecuencia, se alcanza un estado de

subsaturación de las aguas respecto a la dolomita, lo que conduce, a su vez, a su disolución y a un aumento progresivo de la concentración del Mg.

Estos procesos se han visto confirmados en el estudio mediante MED+EDX de los filtros usados para filtrar las muestras de agua, ya que se han identificado cristales de dolomita con evidentes huellas de disolución y cristales de calcita neoformada. Además son frecuentes los fragmentos y cristales de yeso, heredados y parcialmente disueltos, así como neoformado, respectivamente.

Además, los procesos identificados se han cuantificado mediante una modelización inversa para cada uno de los flujos y en varios tramos dentro de cada uno de ellos, obteniéndose que:

- Las cantidades disueltas de yeso y/o anhidrita y dolomita en el tramo inicial del Flujo B, comprendido entre el pueblo de Hernán Valle y el sondeo LECH, son aproximadamente la mitad que las disueltas en el tramo final del trayecto de las aguas. Es decir, entre el citado sondeo y los manantiales de Alicún de las Torres, representados por la muestra (AL-1)
- La precipitación de calcita en ambos tramos también tiene lugar en la misma proporción. No obstante, la magnitud del proceso de disolución de la halita parece ser aproximadamente ocho veces mayor en el segundo tramo.
- Para ambos tramos, la masa de  $\text{CO}_2$  (g) transferida es prácticamente la misma, lo que no es coherente con el hecho de que en el segundo tramo se disuelva más del doble de carbonatos que en el primero. Por lo tanto, en el primer tramo debe haber una fuente adicional que aporte  $\text{CO}_2$  a las aguas durante su evolución. Esta fuente puede ser la descomposición de la materia orgánica que tiene lugar durante los procesos de edafización.

La cuantificación de los procesos de dedolomitización, fundamentalmente la relación entre la precipitación de calcita y la disolución de dolomita, es de gran importancia para las propiedades hidráulicas de las formaciones carbonáticas en general, ya que éstas están consideradas como potenciales formaciones almacén de  $\text{CO}_2$ . Dado que el volumen molar de la dolomita ( $64.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) es mucho mayor que el de la calcita ( $36.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la evaluación del número de moles de la primera reemplazados por cada mol de la segunda es fundamental para estimar si el proceso de dedolomitización puede causar un aumento o una disminución neta de la porosidad de la formación almacén. En el caso de el Sistema Termal aquí estudiado se ha concluido que se produce un cierre en la porosidad del acuífero lo cual puede tener unas implicaciones muy importantes a la hora de evaluar un sistema de este tipo como almacén de  $\text{CO}_2$ .

Además, la modelización inversa realizada para el flujo A y la evolución de las concentraciones de los principales elementos disueltos en las aguas de dicho flujo han contribuido **a confirmar la hipótesis de que las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres proceden fundamentalmente del acuífero carbonático de Blanquizaes**, perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza, sin que se descarte una cierta influencia de las aguas procedentes del acuífero de El Mencal.

5) La modelización geotermométrica ha permitido sugerir que la temperatura del reservorio de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres es de  $56 \pm 3$  °C, y que la profundidad de dicho almacén se sitúa entre 650 y 800 m, en función del gradiente geotérmico que se considere para la zona.

6) De acuerdo con las señales isotópicas,  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$ , de las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, éstas se han podido en dos grupos diferentes:

i) El primero agruparía las aguas más ligeras y estaría integrado por las aguas pertenecientes al denominado Flujo B, procedentes del acuífero carbonático de Blanquizaes. Es decir, las tomadas del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, las de los manantiales termales de Alicún de las Torres y las de la acequia del Toril. En ésta, la tendencia observada hacia valores más ligeros en los puntos mas distales puede estar relacionada con la paulatina precipitación de calcita en forma de travertino, ya que el  $\text{O}_2$  de este carbonato tiene valores próximos +22 ‰ (V-SMOW), y/o con los procesos de degasificación de  $\text{CO}_2$ , a pesar de que estos procesos suelen ser más comunes en sistemas diagenéticos cerrados, en los que la razón roca/agua es alta, que en sistemas abiertos como es el de Alicún de las Torres. En general, los valores isotópicos de este grupo de aguas son más negativos de lo esperado, lo que se puede justificar por recargas a altitudes relativamente altas.

ii) El segundo grupo de muestras estaría integrado fundamentalmente por las aguas pertenecientes al denominado Flujo A y procedentes de las subunidades de El Mencal y del Cerro de Alicún, así como algunas muestras procedentes del acuífero detrítico miopliocuaternario. Estas muestras se caracterizan por presentar valores de  $\delta\text{D}$  indicativos de procesos de evaporación que, de alguna forma, están afectando al acuífero y/o a las condiciones de recarga.

La diferencia existente entre este conjunto de muestras, pertenecientes al denominado Flujo A, con respecto a las muestras del Flujo B puede explicarse considerando que las zonas de recarga de estas últimas tienen una altitud media comprendida entre 1450 y 1800 m, mientras que las aguas del flujo A se recargan a altitudes inferiores y, por lo tanto, enriquecidas en los isótopos pesados por el efecto altitud. Además, en las zonas en las que se tomaron estas muestras es muy frecuente la evaporación del agua superficial, lo que conlleva un

enriquecimiento en los isótopos pesados de estas aguas, desplazándolas así hacia la derecha de la recta MWL.

**7)** De los valores de la señal isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC de las aguas del Sistema Termal objeto de estudio se deduce que las muestras se pueden agrupar también en dos grupos:

i) El primero, formado por las muestras de agua tomadas en los manantiales termales de Alicún de la Torres, en la acequia-aliviadero del Toril, en el cerro de Alicún de Ortega y en las de la unidad de Blanquizaes, presentan valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  comprendidos entre -3 y -7 ‰ (V-PDB), con un máximo alrededor de -4 ‰ (V-PDB). De acuerdo con estos valores y considerando que en la zona de recarga el agua meteórica siempre incorpora C ligero procedente de la cobertera vegetal, se sugiere que los principales procesos profundos que pueden aportar C a las aguas son, por una parte, la disolución de rocas carbonáticas, fundamentalmente los mármoles y calizas del manto de Blanquizaes, y por otra, el aporte de origen mantélico, más profundo que el anterior y, caracterizado por valores próximos a -5 ‰ (V-PDB)

ii) El segundo grupo, caracterizado por valores más dispersos y negativos de  $\delta^{13}\text{C}$ , alcanzando cifras de hasta -11 ‰ (V-PDB), está afectado por un mayor aporte de  $^{12}\text{C}$  procedente de la descomposición de la cobertera vegetal. A este hecho, hay que añadir que las muestras de este grupo se pueden relacionar con una zona de recarga asociada a un medio vadoso, el cual, incluso en sistemas áridos, tiene concentraciones de  $\text{CO}_2$  muy superiores a las concentraciones existentes en la atmósfera y con valores muy negativos  $\delta^{13}\text{C}$ . Estos dos hechos, pueden coexistir en las zonas de recarga de las aguas pertenecientes a este grupo, lo que justificaría los valores tan negativos medidos en alguna muestra de este grupo.

**8)** En la señal isotópica del DIC del agua de la acequia-aliviadero de El Toril a lo largo del trayecto analizado se observa un ligero incremento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , lo que sugiere que durante los procesos fotosintéticos, abundantes en dicha acequia se produce fundamental y preferentemente el consumo del  $^{12}\text{C}$ . La presencia de abundantes algas a lo largo de todo el cauce, junto con los procesos inorgánicos de desgasificación, en los que se libera preferentemente el  $^{12}\text{C}$ , explicarían la evolución en la composición isotópica del DIC hacia valores más positivos y el incremento progresivo del pH. Por ello, se sugiere que la conjunción de estos factores biológicos y físico-químicos podría justificar esta tendencia anómala de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de las aguas de la acequia aliviadero.

**9)** Los resultados del análisis de los isótopos radiactivos de la serie de desintegración del  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{222}\text{Rn}$ , confirman que las aguas del balneario de Alicún de las Torres presentan una ligera actividad debida al  $^{222}\text{Rn}$  a pesar de sus contenidos tan bajos en  $^{226}\text{Ra}$  y en U. Este

hecho puede explicarse por procesos de interacción agua/roca, y por la alta solubilidad del  $^{222}\text{Rn}$  en el agua. Sin embargo, en el medio rocoso subyacente de la zona no se conocen rocas ricas en  $^{238}\text{U}$ , a no ser los ortogneises en el Complejo Nevado Filábride, de los que no existe evidencia alguna de su existencia por debajo de los materiales de relleno de la Cuenca de Guadix. Sin embargo, la existencia de rocas ricas en sulfatos pertenecientes a los mantos alpujárrides, concretamente al de Blanquizaes, así como a lo largo de la serie sedimentaria terciaria de Cuenca de Guadix, sí está probada. En este sentido, los iones sulfatos son excelentes precipitantes del Ra ( $^{226}\text{Ra}$ ), por lo que el origen del  $^{222}\text{Rn}$  puede relacionarse con la existencia de  $\text{RaSO}_4$  en dichos materiales sedimentarios salinos. No obstante, el padre del  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{238}\text{U}$ ) seguiría, en principio, sin explicarse. En este sentido, llama poderosamente la atención las concentraciones tan bajas de U que se han medido en todas las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, comprendidas entre 1 y 4 ppb. Por otra parte, la relación de actividad  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (AR) es mayor que la unidad en todas las muestras analizadas, valor que es normal en casi todas las aguas subterráneas.

**10)** En relación a los gases del agua del manantial de Alicún de las Torres, el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{N}_2$  constituyen casi el 100 % de los gases disueltos, mientras que el  $\text{N}_2$  constituye casi el 96 % de los gases libres, acompañado por un 4 % de  $\text{CO}_2$ . El  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$  disuelto y libre oscila entre -10 y -12 ‰, lo que puede indicar cierta contaminación de  $\text{CO}_2$  biogénico procedente de la actividad edáfica. Además, las señales isotópicas del C del DIC, así como el valor de la relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (R/Ra) sugieren que el  $\text{CO}_2$  de las aguas de Alicún procede de la disolución de carbonatos, sin que exista dato alguno que indique un origen más profundo. El  $^{222}\text{Rn}$ , aunque más difícilmente explicable por la ausencia aparente de rocas ricas en U, podría también explicarse por la presencia de rocas ricas en sales sulfatadas en el registro estratigráfico de la zona. Dichos sulfatos pueden tener suficientemente  $^{226}\text{Ra}$  como para explicar en  $^{222}\text{Rn}$  existente en las aguas del manantial estudiado. Por otra parte, el comportamiento geoquímico del U y Ra son los suficientemente antagónicos como para que se originen concentraciones de  $^{226}\text{Ra}$  en desequilibrio con su padre el  $^{238}\text{U}$ , fácilmente oxidable y lixiviable en medios carbonatados y sulfatados, como complejos bicarbonatados y sulfatados, respectivamente. Estos medios geoquímicos son precisamente los más idóneos para la precipitación de  $^{226}\text{Ra}$ , hijo del  $^{238}\text{U}$  y predecesor del  $^{222}\text{Rn}$ .

### 3. 9. REFERENCIAS

- Appelo C.A.J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (2ª ed.), A.A. Balkema, Rotterdam.
- Aqua-Consultores (2004) Propuesta para una nueva definición del perímetro de protección de las aguas minero-medicinales del balneario de Alicún de las Torres (Villanueva de las Torres, Granada). Tomo I. Base de documentación del IGME.
- Aqua-Consultores (2007) Estudio isotópico y geofísico complementario al informa "Propuesta para una nueva definición del perímetro de protección de las aguas minero-medicinales del balneario de Alicún de las Torres (Villanueva de las Torres, Granada)". Base de documentación del IGME.
- Araguas-Araguas, L.J.; Diaz Teijeiro M.F. (2005) Isotope composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula. En: Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate Final report of a coordinated research Project. IAEA-TECDOC-1453, pp.173-190.
- Aravena, R.; Warner, B.G.; MacDonald G.M.; Hanf, K.I. (1992) Carbon isotope compositions of lake sediments in relation to lake productivity and radiocarbon dating, *Quaternary Research* 37, 333-345.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J. 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148.
- Auqué L. F.; Acero P.; Gimeno M. J.; Gómez J. B.; Asta M. P. (2009) Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO<sub>2</sub> geologic storage. *Chemical Geology*, 268, 3-4, 324-336.
- Auqué, L. F.; Fernández, J.; Tena Calvo, J.M.; Mandado, J.; Gimeno, M.J. y Tolosa, P. (1989) Análisis de los estados de equilibrio termodinámico en el reservorio de las surgencias termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja) *Rev. Soc. Geol. España*. 2, 1-2.
- Back, W., Hanshaw, B.B., Plummer, L.N., Rahn, P.H., Rightmire, C.T., Rubin, M. (1983) Process and rate of dedolomitization: mass transfer and 14C dating in a regional carbonate aquifer. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 94, 1415-1429.
- Ball J.W.; Nordstrom D.K. (2001) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. US Geological Survey Open File Report 91-183, EE. UU.
- Batiot-Guilhe, C. J.-L.; Seidel, H.; Jourde, O.; Hébrard V.; Bailly-Comte (2007) "Seasonal variations of CO<sub>2</sub> and <sup>222</sup>Rn in a mediterranean sinkhole - spring (Causse d'Aumelas, SE France)." *International Journal of Speleology* 36: 51-56.
- Boutton, T.W., Wong, W.W., Hachey, D.L., Lee, I.S., Cabrera, M.P., Klein, P.D. (1983) Comparison of quartz and pyrex tubes for combustion of organic samples for stable carbon isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 55:1832-1833.
- Busby, J.F., Plummer, L.N., Lee, R.W., Hanshaw, B.B. (1990) Geochemical evolution of water in the Madison aquifer in parts of Montana, South Dakota and Wyoming. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1273-F, 89 pp.
- Camacho, J. (1995) Análisis multivariado con SPSS/PC. Editorial EUB. Barcelona: 1-348.
- Celle-Jeanton, H.; Zouari, K.; Travi, Y.; Daoud, A. (2001) Caractérisation isotopique des pluies en Tunisie. Essai de typologie dans la région de Sfax. *Earth and Planetary Sciences*, 333, 625-631.
- Cerling, T.E. (1984) The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sc. Letters*, 71: 229-240.
- Cerling, T.E. (1991) Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from cenozoic and mesozoic paleosols. *Am. J. Science*. 291: 377-400.



- Chebotarev, I.I. (1955) Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, 137-170.
- CHG (1994) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas: 01, 08, 13, 22,23, 24, 25, 26, 27, 38, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 60, 61, 62 y 63 en la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 (El Mencal).
- CHG-IGME (2001a). Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- CHG-IGME (2001b) Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.13 El Mencal.
- CHG-ITGE (1993) Propuesta de normas de explotación de las unidades hidrogeológicas afectadas por el decreto 73511971. Cuencas del Guadalquivir y Barbate. Convenio de asistencia técnica entre la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y el Instituto Tecnológico Geominero de España. 1992-1995.
- Clark, I.D., Fritz, P. (1997) Environmental Isotopes in Hydrogeology. Boca Ratón, F.L.: CRC Press.
- Coleman, M. L., Sepherd, T. J., Dirham, J. J., Rouse, J. E., Moore, G. R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analyses. *Anal. Chem.*, 54, 993-995.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703. Crossey, L. J., Frost, B. R., Surdam, R. C., (1984) Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: McDonald, D. A., Surdam, R.C. Eds. *Clastic Diagenesis*. AAPG, Memoir 37, 225-238.
- Cruz-Sanjulián, J.; Benavente, J.; Cardenal, J.; Hidalgo, M.C.; García-López, S.; Martínez-Garrido, J.C.; Moral, F.; Olías, M.; Araguás, L.; Rozanski, K. (1992) Sources of precipitation over the South Eastern Spain and its contribution to groundwater recharge. An isotopic study. *Tellus*, 44 B, 3, 226-236.
- Custodio, E.; Llamas, M. R.; (1983) Hidrología subterránea. Ed. Omega. Barcelona (2Vols.) 1-2350.
- D'Amore, F.; Fancelli, R.; Caboi, R. (1989) Observations of the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16, 271-282.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus*. 16: 436-468.
- Darling W. G., Griesshaber E., Andrews J. N., Armannsson H., O'Nions R. K., (1995) The origin of hydrothermal and other gases in the Kenya Rift Valley. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2501-2512.
- Davis, J. (1973) Statistics and data analysis in geology. J. Wiley and sons Eds. 1-550.
- Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. En: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 1. The Terrestrial Environment, A (eds. P. Fritz and J. Ch. Fontes), 329-406. Elsevier.
- Delgado, A.; Nuñez, R.; Caballero, E.; Jimenez de Cisneros, C.; Reyes, E. (1991) Composición isotópica del agua de lluvia en Granada. IV Congreso de Geoquí. España. 1, 350-358.
- Delgado, A.; Reyes, E. (2004) Isótopos estables como indicadores paleoclimáticos y paleohidrológicos en medios continentales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía. *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente*, 1, 37-53.
- DGOH-IGME, 1993a. Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- DGOH-IGME, 1993b. Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 El Mencal.

- Epstein, S.Y., Mayeda, T.K. (1953) Variation of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in natural waters. *Geochim Cosmochim Acta* 4, 213–224.
- Etioppe, G., Martinelli, G. (2002) Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 129, 185–204.
- Etioppe, G.; Lombardi, S. (1995) Evidence for radon transport by carrier gas through faulted clays in Italy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 193 (1995), 291–300.
- FAO-IGME, 1975. Estudio hidrogeológico de la Cuenca del Guadalquivir. España. Hidrogeología. Programa de las Naciones Unidas para el desarrollo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación. Roma.
- Fernández-Chacón, F. (2009) Contribución al Conocimiento Hidrogeológico de una Depresión Interna en Clima Mediterráneo Semiárido (Cabecera del Guadiana Menor, Cordillera Bética). Tesis doctoral. Universidad de Granada-IGME. 387pp.
- Freeze, R.A.; Cherry, J.A. (1979) Groundwater. Prentice-Hall Inc.; Englewood Cliffs, N.J.; 604 pp.
- Fy, B., Saupe, S., Hullar, M. Peterson, B.J. (1993) Platinum-catalyzed combustion of doc in sealed tubes for stable isotopic analysis. *Marine Chemistry*. 41, 187-193.
- Galán López, M., Martín Sánchez, A. (2008) Present status of  $^{222}\text{Rn}$  in groudwaters in Extremadura. *J. Envirom. Radioact.* 99, 1539-43.
- Galán López, M., Martín Sánchez, A., Gómez Escobar, V. (2004) Application of ultra-low level liquid scintillation to the determination of  $^{222}\text{Rn}$  in groundwater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261, 631-6.
- Gat J.R. Carmi, I. (1970). Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research* 64:2928-2937.
- Gat, J R. (2000) Atmospheric water balance—the isotopic perspective. *Hydrological processes* 14,1357-1369.
- Gat, J R.; Klein, B.; Kushnir, Y.; Roether, W.; Wernli, H.; Yam, R.; Shemesh, A. (2003) Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern. *Tellus*. 55b, 953-965.
- Gat, J. R. (1980) The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (ed. J. Ch. Fontes and P. Frotz), I, 21-47.
- Gat, J.R. (1996) Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrological cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 24, 225–262.
- Gehre, M., Geilmann, H., Richter, J., Werner R. A., Brand W. A (2004) Continuous flow  $2\text{H}/1\text{H}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  analysis of water samples with dual inlet precision. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18: 2650–2660.
- Giggenbach, W.F. (1975) A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bull. Volcanol.*, 39, 132-145.
- Hamza, M.S.; Abd El Samie, S.G.; Ahmed, M.A.; Hassan H.B. (2004) Study of the pollution impact from the usage of sewage and drainage waters on the groundwater of the quaternary aquifer, West Cairo, Egypt. In: *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*. IAEA-CSP-23 pp. 253-254.
- Herrera, C. (2001) Caracterización hidrogeoquímica del Macizo de Betancuria, Fuerteventura, Archipiélago de Canarias.
- Hitchon, B., Perkins, E.H., Gunter, W.D. (1999) Introduction to Ground Water Geochemistry. Geoscience Publishing Ltd, Sherwood Park, Alberta, Canada.
- Hoefs, J. (1980) Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York. 165 pp.

- Holdsworth, G.; Fogarasi, S.; Krouse, H. (1991) Variation of the stable isotopes of water with altitude in the Saint Elias Mountains of Canada. *J. Geophys. Res.* 96, D4, 7483-7494.
- Hollander, D.J.; Mckenzie, J.A. (1991) CO<sub>2</sub> controls on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo-pCO<sub>2</sub> barometer, *Geology* 19, 929-932.
- I.C.A.(2001). Atlas de Andalucía. Consejería de Obras Públicas y Transportes de la Junta de Andalucía
- IGME (1983) Proyecto para la realización de estudios hidrogeológicos locales en la Cuenca del Guadalquivir y Baja del Guadiana. Abastecimiento a Villanueva de las Torres (Granada).
- IGME (1984) Convenio marca de colaboración Exima. Diputación Provincial de Granada - Instituto Geológico y Minero de España. Programa 1.983. Informe final del sondeo de abastecimiento a Alicún de Ortega (Granada).
- IGME (1988) Estudio hidrogeológico para la mejora de los riegos de la Hoya de Baza (Granada). Tomo I memoria, 132 pp.
- IGME (2009) Base de datos de aguas. [www.igme.es](http://www.igme.es)
- IGME (2008) INAQUAS. Aplicación informática y manual.
- ITGE (1996a) Informe sobre las investigaciones hidrogeológicas puntuales en la cabecera del Río Gor y adyacentes (U. de Sierra de Baza) para la integración de sus recursos en los abastecimiento urbanos (sectores occidental y oriental). Sistema de gestión de documentos. Dirección de aguas subterráneas.152 pp.
- ITGE (1996b) Reconocimiento hidrogeológico del sector occidental del Término Municipal de Villanueva de las Torres (Granada).
- Ivanovich, M.; Harmon, R.S. (1982) "Uranium series disequilibrium. Applications to environmental problems". *Clarendon Press*, Oxford.
- Jefrey, S.S., William, E.S. jr. Wayne C.S. (1994) Variations in the chemical and stable isotope composition of carbon and sulfur species during organic-rich sediment alteration: An experimental and theoretical study of hydrothermal activity at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:5065-5082.
- Jeribi, L.; Zouari K.; Michelot, J.L.; Gaye C.B. (2004) Contribution of environmental isotopes to the study of recharge and dynamics of the multilayered aquifer system of Zeroud Basin (Kairouan Plain, Central Tunisia). En: *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*. IAEA-CSP-23, 31-33.
- Junta de Andalucía-ITGE (2000) Actualización del conocimiento de las Unidades Hidrogeológicas de Baza (05.11), Guadix-Marquesado (05.12) y Baza-Caniles (05.09). Comarca de Guadix-Baza. Tomo I. Memoria. 213 pp.
- Jurado Vargas, M., Vera Tomé, F., Martín Sánchez, A., Crespo Vázquez, M.T., Gascón Murillo, J.L. (1997) "Distribution of uranium and thorium in sediments and plants from a granitic fluvial area". *Appl. Radiat. Isot.* 48, 1137-43.
- Kurz M.D., Jenkins W.J. ; Hart S.R., (1982) Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 297, 43-47.
- Longinelli A.; Selmo E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, 270, 75–88
- Lozano, E.; Delgado, F.; Manzano, M.; Custodio E. (2001) Interacción entre las lagunas freáticas de Doñana (SO España) y el acuífero según los isótopos ambientales. Las caras del agua subterránea: congreso, en memoria de Germán Alfonso Galarza .1, 379-386.
- Mamyrin, B.A. , Tolstikhin, I.N. (1984) Helium isotopes in nature. Elsevier, Amsterdam, 273 pp.
- Martín Sánchez, A., Vera Tomé, F. (1992). "Optimal parameters for the electrodeposition of uranium". *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 164, 23-28.

- Martinelli, G. (1998). Gas geochemistry and  $^{222}\text{Rn}$  migration processes. *Radiation Protection Dosimetry* 78, 77–82.
- Montegrossi G., Tassi F., Vaselli O., Bidini E., Minissale A. (2006) A new, rapid and reliable method for the determination of sulphur reduced (S-II) species in natural water discharges. *Appl. Geochem.*, 21, 849-857.
- Montegrossi G., Tassi F., Vaselli O., Buccianti A., Garofalo K. (2001) Sulphur species in volcanic gases. *Anal. Chem.*, 73, 3709-3715.
- Mook, W.G.; Bommerson J.C.; Staverman, W.H. (1974) Carbonate isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 22, 169-176.
- MOPU-IGME (1988). Estudio 07/88. Delimitación de las Unidades Hidrogeológicas del territorio Peninsular e Islas Baleares y síntesis de sus características. Cuenca del Guadalquivir.
- Moral, S.; Pulido, A.; Valenzuela, P. (1984) Aplicación de los análisis cluster al estudio de características físico-químicas de aguas subterráneas. *Estudios geológicos*, 40: 193-200.
- Moser, H.; Stichler, W. (1974) Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. In: Symposium on snow mechanisms. IAHS Publ., 114, 122-135.
- Niewodniczanski, J.; Grabczak, J.; Baranski, W.; Rzepka, J. (1981) The altitude effect on the isotopic composition of snow in high mountains. *J. Glaciol.*, 27, 99-111.
- Nordstrom, D.K.; Munoz, J.L. (1986) *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Pub.; 587 pp.
- Ortiz, J. E.; Torres, T.; Valle, M.; Badal, E.; Llamas, F.J.; Cortés, A.; Vela, A. (2004) Registro de un paleoincendio en el límite Plioceno-Pleistoceno de la cuenca de Guadix-Baza (Granada, España). *Geogaceta*, 36, 175-178.
- Ouda B.; El Hamdaoui A.; Ibn Majah M. (2005) Isotopic composition of precipitation at three moroccan stations influenced by oceanic and mediterranean air masses. In: *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate Final report of a coordinated research Project*. IAEA-TECDOC-1453, 125-140.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C.A.J. (1999) User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Research Investigations Report* 99-4259, 312 pp.
- Pérez del Villar, L.; Garralón, A.; Delgado, A.; Reyes, E.; Cózar, J.S.; Gómez, P.; Núñez, R.; Sánchez, L.; Raya, J. (2005) Hydrogeochemical evolution and C isotope study of groundwaters from "Mina Fe" U deposits (Salamanca, Spain): implications for processes in radwaste disposal. *Appl. Geochem.*; 20, 465-485.
- Perrier, F.; Richon, P.; Byrdina, S.; FranceLanord, C.; Rajaure, S.; Koirala, B. P.; Shrestha, P.L.; Gautam, U. P.; Tiwari, D. R.; Revil, A.; Bollinger, L.; Contraires, S.; Bureau, S.; Nath Sapkota, S. (2009) A direct evidence for high carbon dioxide and radon-222 discharge in Central Nepal Earth and Planetary Science Letters, 278, 3-4, 198-207.
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. (1983) Development of reaction models for ground-water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 665-686.
- Plummer, L.N.; Busby, J.F.; Lee, R.W.; Hanshaw, B.B. (1990) Geochemical modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resources Res.*; 26, (1981)-2014.
- Poreda R.J., Farley K.A., (1992) Rare-gases in Samoan xenoliths. *Earth Planet Sci Lett* 113:129-144.
- Przylibski, T. A. (2009) Geological factors controlling radon hazardous concentration in groundwater. *Geophysical Research Abstracts*. Vol. 11, EGU2009-6007.
- Quade, J.; Cerling, T. E. (1990) Stable isotopic evidence for a pedogenic origin of carbonates in trench 14 near Yucca Mountain, Nevada. *Science*, 250, 1549-1552.
- Raya, J. (2003) Composición isotópica del vapor de agua atmosférico en el Sureste de la Península Ibérica. Tesis doctoral. Univ. Granada. 416 pp.

- Raya, J.; Delgado, A.; Reyes, E.; Marulanda, A. (2004) Altitude Effect in Isotopic Composition of the Atmospheric Water Vapour in Sierra Nevada (Spain). Eds. PSI (Paul Scherrer Institute) & ETH (Swiss Federal Institute of Technology Zurich). 63.
- Reyes, E., Pérez del Villar, L., Delgado, A., Cortecchi, G., Núñez, R., Pelayo, M., Cózar, J.S. (1998) Carbonatation processes at the El Berrocal natural analogue granitic system (Spain): inferences from mineralogical and stable isotope studies. *Chem. Geol.* 150, 293-315.
- Rodríguez Estrella, T. (1998) Geología e hidrogeología de los Baños de Alicún y zonas adyacentes (Granada). Base de documentación del IGME.
- Romanek, C. S.; Grossman, E.L.; Morse, J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 56, 419-430.
- Salata, G. G., Roelke, L.A., Cifuentes L.A. (2000) A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. *Marine Chemistry* 69: 153-161.
- Sano Y., Wakita H. (1988) Precise measurements of helium isotopes in terrestrial gases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1153-1157.
- Sano Y., Wakita, H., (1985) Geographical distribution of the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in Japan: implications for arc tectonics and incipient magmatism. *J. Geophys. Res.*, 90, 8729-8741
- Sheppard, S.M.F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. En: P. H. Ribbie (Ed.) Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. *Reviews in Mineralogy*, 16, 165-184.
- St Jean, G. (2003) Automated quantitative and isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser. *Rapid Comm. Mass Spec.* 17: 419-428.
- Soto, J.; Fernandez, P. L., Quindos, L. S. y Gomezarozamena, J. (1995). Radioactivity in spanish spas. *Science of the Total Environment*, 162, 187-192.
- Soto, J.; Gomez, J. (1999). Occupational doses from radon in Spanish spas. *Health Physics* 76, 398-401.
- Symonds, R. B.; Rose, W. I.; Bluth, G. J. S.; Gerlach, T. M. (1994) Volcanic gas studies - methods, results, and applications. *Volatiles in Magmas*, 30, 1-66.
- Tassi, F., Bucciatti, A., Capeccchiacci, F., Montegrossi, G., Vaselli, O., Minissale, A. (2008a) Metodo d'analisi e di riconoscimento dei Composti Organici Volatili (COV) in gas vulcanici, idrotermali e del suolo. CNR-IGG Rapporto Interno n. 1/(2008), 12 pp.
- Tassi, F., Montegrossi, G., Vaselli, O. (2004) Metodologie di campionamento ed analisi in fase gassosa. CNR-IGG Firenze, Rapporto Interno 1/(2004), 17 pp.
- Tedesco D., Miele G., Sano Y., Toutain J-P. (1995) Helium isotopic ratio in Vulcano island fumaroles: temporal variations in shallow level mixing and deep magmatic suppli. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 64, 117-128.
- Turi, B. (1986) Stable isotope geochemistry of travertines, in: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 2, The terrestrial environment ( B, P. Fritz and J. Ch. Fontes, eds.) Elsevier, 207-238.
- Vaselli, O., Censi, P., Abbado, D.A., Minissale, A., Paolieri, M., Tassi, F. (1997) Regolamento operativo per le analisi dei rapporti isotopici  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  nei carbonati,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  nella  $\text{CO}_2$  dei gas e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  nelle acque. Rapp. Int. CNR-CSMGA, nr.1, Firenze, 14 pp.
- Vaselli, O., Tassi, F., Duarte, E., Fernandez, E., Delgado Huertas A. (2009) Evolution of fluid geochemistry at the Turrialba volcano (Costa Rica) in the (1998)-(2008) decade. Submitted to *Bull. Volcanol.*
- Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B. Giannini, L., (2006) Sampling and analysis of fumarolic gases. *Acta Vulcanol.*, 1-2, 65-76.

Zuurdeeg, B.W., Van der Weiden, M.J.J. (1985) Geochemical aspects of European bottled waters. En: Geothermics, Thermal-Mineral Waters and Hydrogeology. Theophrastus Publications S.A., Athens. 235-264.



#### ***4. CARACTERIZACIÓN GEOFÍSICA***

---





# ÍNDICE CAPÍTULO 4

<b>4. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>179</b>
<b>4. 2. METODOLOGÍA .....</b>	<b>180</b>
<b>4. 2. 1. Tomografía eléctrica.....</b>	<b>180</b>
<b>4. 2. 2. Geoestadística .....</b>	<b>183</b>
<i>a. El análisis descriptivo de los datos:.....</i>	<i>183</i>
<i>b. El análisis de la continuidad espacial:.....</i>	<i>184</i>
<i>c. La predicción espacial .....</i>	<i>186</i>
<i>d. Validación del modelo.....</i>	<i>187</i>
<b>4. 2. 3. Porosimetría .....</b>	<b>187</b>
<b>4. 3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN .....</b>	<b>189</b>
<b>4. 3. 1. Interpretación general.....</b>	<b>189</b>
<i>a. Primera campaña .....</i>	<i>189</i>
<i>b. Segunda campaña.....</i>	<i>200</i>
<b>4. 3. 2. Interpretación de detalle .....</b>	<b>210</b>
<b>4. 3. 3. Análisis Geoestadístico .....</b>	<b>214</b>
<i>a. Análisis Geoestadístico General .....</i>	<i>214</i>
<i>- Análisis Descriptivo de los Datos.....</i>	<i>214</i>
<i>- Análisis de la continuidad espacial .....</i>	<i>221</i>
<i>- Predicción espacial .....</i>	<i>224</i>
<i>- Validación del modelo .....</i>	<i>225</i>
<i>b. Análisis Geoestadístico de Detalle.....</i>	<i>230</i>
<i>- Análisis descriptivo de los datos.....</i>	<i>230</i>
<i>- Análisis de la continuidad espacial .....</i>	<i>232</i>
<i>- Predicción espacial .....</i>	<i>233</i>
<i>- Validación del modelo .....</i>	<i>234</i>
<b>4. 4. CÁLCULO DEL VOLUMEN Y MASA DE TRAVERTINOS .....</b>	<b>235</b>
<b>4. 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES PRELIMINARES.....</b>	<b>241</b>
<b>4. 6. REFERENCIAS.....</b>	<b>242</b>



## 4. CARACTERIZACIÓN GEOFÍSICA

### 4. 1. INTRODUCCIÓN

Para conocer el comportamiento del Sistema como posible sumidero de CO<sub>2</sub>, y poder estimar la cantidad total de C atrapado como mineral, ha sido imprescindible conocer el volumen de travertinos precipitados en la zona. Para ello, se procedió a analizar, usando técnicas geoestadísticas, los datos obtenidos de las campañas geoeléctricas realizadas previamente en la zona. El objetivo principal de este trabajo era el de obtener un modelo 3-D detallado que permitiera, además de describir y entender cómo ha evolucionado la formación de dichos travertinos a lo largo de su historia geológica, aproximadamente 250.000 años, calcular el volumen total de estos materiales con la finalidad de cuantificar el C que ha sido atrapado en forma mineral y, por lo tanto, estable.

Con el fin de: i) establecer el contacto entre la formación de travertinos y el substrato finicretácico del subbético; ii) determinar la geometría interna de cada una de las tres unidades que conforman la formación de travertinos; iii) definir las posibles relaciones entre ellas; y iv) determinar finalmente el volumen total de travertinos para calcular posteriormente la cantidad total de C retenido en forma mineral, la información obtenida a partir de la geología de superficie se complementó con dos campañas de geofísica, mediante tomografía eléctrica, una técnica, no destructiva, que lleva usándose varios años para realizar el estudio detallado de la zona más superficial del subsuelo (Cardarelli y Fischanger, 2006; Chambers et al., 2006; Lesur et al., 1999a; Lesur et al., 1999b; Noel y Xu, 1991; Storz et al., 2000; Tsokas et al., 2008). Esta técnica fue elegida por los objetivos planteados, descritos anteriormente, la profundidad óptima de exploración que permite este método geofísico de exploración, y el contraste eléctrico entre la formación de travertinos y el substrato margoso del final del Cretácico. Para alcanzar dichos objetivos se emplearon técnicas geoestadísticas (Cerón et al., 2000; Delhomme, 1979; Hoeksema y Kitanidis, 1984; Kitanidis y Vomvoris, 1983; Rossi et al., 1992; Woodbury y Sudicky, 1991) que han permitido, a su vez, determinar las similitudes y diferencias de los travertinos de cada unidad, el rango de variación de los espesores de las mismas, y la relación espacial entre ellas.

## 4. 2. METODOLOGÍA

### 4. 2. 1. Tomografía eléctrica

La tomografía eléctrica registra la resistividad de los materiales que se exploran, la cual depende de varios factores que se explicarán a continuación y que están relacionados entre sí mediante la expresión [1]:

$$\rho = \frac{F}{V} \times \rho_w \times \frac{1}{F_s} \quad [1]$$

Donde:  $\rho$  es la resistividad de la roca;  $\rho_w$  es la resistividad del fluido contenido en los poros de la roca;  $v$  es el volumen relativo de huecos;  $F$  es el factor de formación, que depende de la forma y disposición de los poros; y  $F_s$  es el factor de saturación, que depende, a su vez, del grado de saturación de los poros.

En la zona de saturación, por debajo del nivel freático, el valor del parámetro  $F_s$  es 1 ya que todos los poros están rellenos de agua. Por encima de este nivel, el valor de  $F_s$  dependerá de la capacidad de la roca para almacenar agua. Por ejemplo, para las gravas y arenas gruesas dicho parámetro presenta valores que oscilan entre 0.01 y 0.40, mientras que para rocas capaces de almacenar agua por capilaridad, como las arcillas, dicho parámetro alcanza un valor de hasta 0.60.

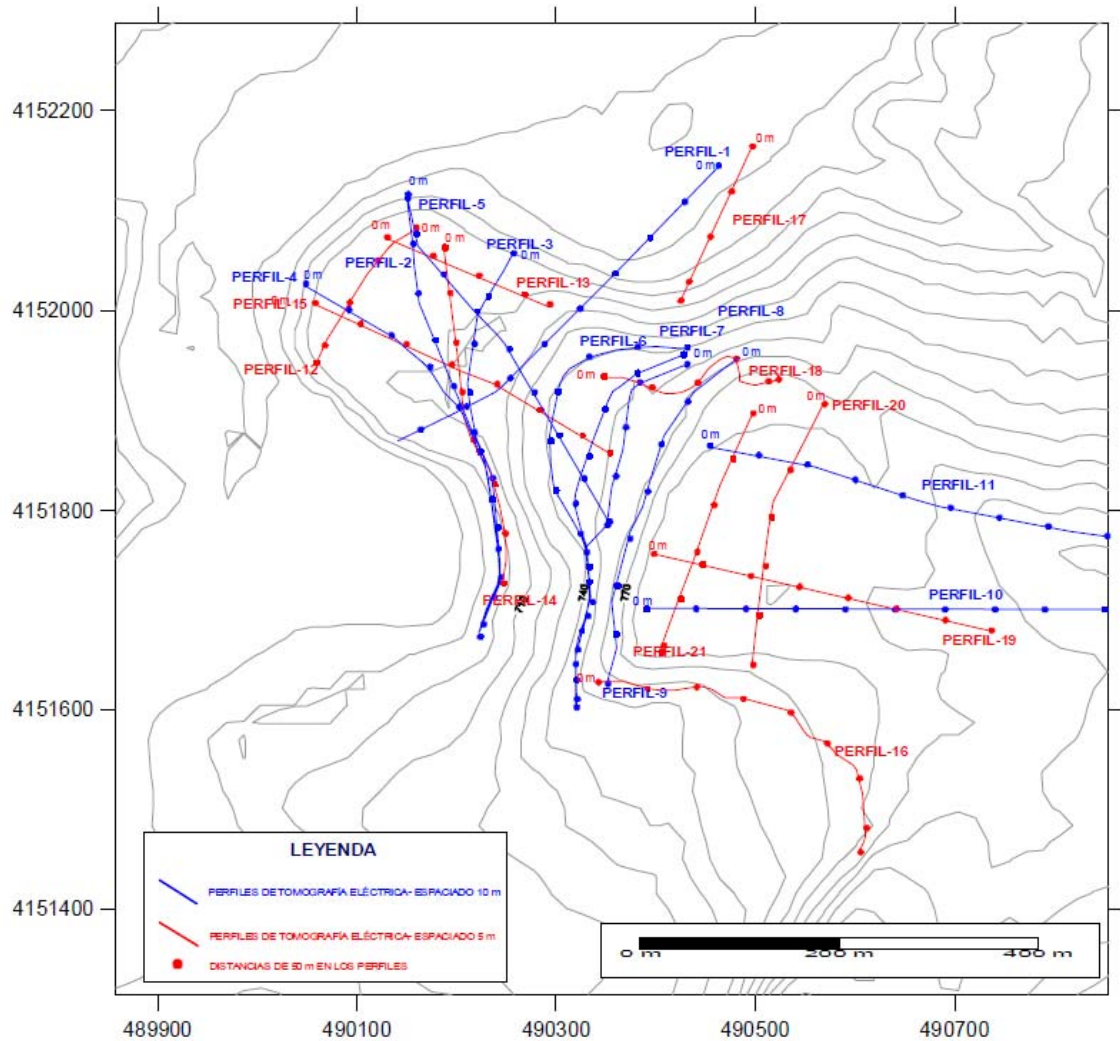
Estos factores son los que determinan el comportamiento eléctrico de los diferentes materiales geológicos. Por lo tanto, una campaña de prospección geoelectrica mediante tomografía eléctrica permitirá la determinación de los diferentes valores de resistividad que, por atribución, permitirán identificar: i) las unidades litológicas de distinta naturaleza, como son arcillas, margas, calizas, etc.; ii) los aspectos estructurales, como fallas y pliegues; y iii) los rasgos geomorfológicos de los materiales investigados, como son cuevas y rellenos.

El trabajo de campo realizado en la zona investigada totalizó 21 perfiles eléctricos distribuidos en dos campañas. En la primera, realizada en Febrero de 2009, se hicieron 11 perfiles con una separación de electrodos de 10 m para investigar la zona hasta profundidades superiores a 100 m. Los resultados obtenidos permitieron diseñar la segunda campaña que, llevada a cabo en el mes de Marzo, consistió en la realización de 10 perfiles con una separación de electrodos de 5 m, lo que permitió alcanzar una mayor resolución dentro del margen de profundidad requerido en el estudio, inferior a 70 m.

La posición de los perfiles de ambas campañas (Fig. 4. 1) estuvo condicionada por las características morfológicas del terreno, mientras que la posición de los perfiles de la segunda lo estuvo, además, por los resultados de la primera.

Las características de cada uno de los perfiles realizados se resumen así:

- i) Los perfiles 1, 2, 4, 6, 10 y 11 tienen una longitud de 470 m, una separación entre electrodos de 10 m, 48 electrodos por perfil y 2.920 cuadripolos, dispositivo que permitió una profundidad máxima de exploración de 110 m.
- ii) El perfil 3 tiene una longitud de 420 m, 43 electrodos separados entre sí 10 m, y 2510 cuadripolos de medida, dispositivo que permitió una profundidad máxima de exploración de 90 m.
- iii) Los perfiles 5 y 7 tienen 410 m de longitud, 42 electrodos separados entre sí 10 m, y 2,450 cuadripolos de medida, lo que permitió una profundidad máxima de exploración de 90 m.
- iv) El perfil 8 tiene una longitud de 390 m, 40 electrodos separados entre sí 10 m y, 2,400 cuadripolos de medida, permitiendo explorar hasta 85 m de profundidad.
- v) El perfil 9 tiene una longitud de 400 m, 41 electrodos separados entre sí 10 m, y 2,425 cuadripolos de medida, con lo que se alcanzaba una profundidad máxima de investigación de 90 m.
- vi) Los perfiles 12, 13 y 17 tienen una longitud de 175 m, 36 electrodos separados entre sí 5 m, con 1,120 cuadripolos de medida, dispositivo que permitió explorar hasta 40 m como profundidad máxima.
- vii) Los perfiles 14, 15, 16 y 19 tienen una longitud de 355 m, con 72 electrodos separados entre sí 5 m, y con 2,250 cuadripolos de medida, esquema idóneo para investigar una profundidad máxima de 75 m.
- viii) Los perfiles 18, 20 y 21 tiene una longitud de 256 m, 54 electrodos separados entre sí 5 m, con 1,840 cuadripolos de medida, permitiendo una profundidad máxima de investigación de 80 m.



**Fig. 4. 1.** Mapa topográfico de la zona estudiada en el que se localizan los perfiles eléctricos realizados en las dos campañas. En azul, los perfiles de la primera campaña con separación de electrodos de 10 m; y, en rojo, los perfiles de la segunda con separación de electrodos de 5 m.

Todos los perfiles se realizaron con doble configuración, por un lado, con la Dipolo-Dipolo, que permitió definir mejor las posibles cavidades y la posición de las fracturas y, por otro, con la configuración Schlumberger-Wenner, que permitió definir más exactamente los contactos y superficies con tendencia a la horizontalidad. El equipo empleado fue el resistímetro SYSCAL 72 Pro digital, fabricado por IRIS INSTRUMENTS (Orleáns, Francia)

Los perfiles de tomografía eléctrica, una vez registrados, fueron procesados independientemente. Durante este primer proceso se realizó:

- **El filtrado de los valores erróneos:** entre los miles de valores de resistividad que se midieron en cada perfil algunos de ellos eran anómalos. Estos últimos constituyen un porcentaje mínimo y se caracterizan por ser negativos ( $<0$  ohm·m) o mayores de 10,000 ohm·m. También se consideraron erróneos aquellos cuyo porcentaje de error era mayor del 1%, valor máximo que se

considera aceptable en este tipo de trabajos.

- **La representación de los datos de resistividad en perfiles:** los valores de resistividad, una vez procesados y filtrados, se trataron mediante el *software* res2dinV® que permitió visualizarlos en perfiles. En estos perfiles se adjunta una regleta de colores que se corresponden con diferentes valores de resistividad. Cada regleta, en este primer procesado, es específica para cada perfil.
- **La unificación de colores de la regleta:** con el fin de que los valores de todos los perfiles de una misma zona pudieran ser comparados, se realizó un reprocesado mediante el cual esas regletas de colores específicas para cada perfil se unificaron, de manera que cada color representara el mismo valor de resistividad en todos los perfiles.
- **La corrección topográfica:** los perfiles, una vez procesados, mostraban una topografía plana o nivel “0”. Para corregirlos, se introdujo la topografía de la línea por la que se realizó el perfil para adaptarlo a la morfología del terreno, proporcionándole así sus correspondientes cotas absolutas.
- **Procesado de detalle:** las zonas con mayor incertidumbre se reprocesaron mediante el estudio detallado de dichas áreas. El trabajo principal consistió en modificar la regleta de resistividades, acotándola a los valores de resistividad de las zonas que interesaban en cada momento; de tal manera que permitiera el estudio de detalle de éstas.

#### 4. 2. 2. Geoestadística

Tras el procesado inicial descrito, cada perfil se analizó independientemente mediante la interpretación geológica del mismo, lo que ha permitido delimitar el contacto entre los travertinos y los materiales del substrato. En total se obtuvieron 711 puntos de contacto, los cuales son el resultado de seleccionar un punto cada 10 metros en los perfiles de la primera campaña, y cada 5 metros en los de la segunda. Estos 711 datos se exportaron a ArcGIS® mediante el cual se realizó el análisis geoestadístico en 4 etapas:

*a. El análisis descriptivo de los datos:* el primer paso de todo estudio geoestadístico consiste en realizar un análisis previo de los datos y en describirlos estadísticamente mediante el análisis del promedio, dispersión y forma de la variable estudiada, que en este caso se trata de la cota del contacto entre los travertinos y el substrato subbético. Esta etapa se ha realizado usando el *software* SPSS®, con el que se han calculado los principales estadísticos descriptivos y elaborado los diagramas de Tuckey. En esta etapa se ha realizado también un análisis de tendencias para identificar posibles pautas predeterminadas en la variable estudiada. Esta etapa, pese a ser necesaria en cualquier estudio estadístico, aporta poca información acerca de la variable y de su comportamiento



en el espacio. Por lo tanto, se ha realizado una predicción espacial de los valores que adquiriría la variable estudiada mediante las técnicas geoestadísticas que se describen a continuación.

*b. El análisis de la continuidad espacial:* también denominado análisis estructural o estudio variográfico (Armstrong y Carignan, 1997), que consiste en el cálculo del semivariograma experimental y el ajuste a éste de un modelo teórico conocido.

El cálculo del semivariograma experimental es la etapa geoestadística más importante en la determinación de las características de variabilidad y correlación espacial del fenómeno estudiado (Chica, 1987). Es decir, ayuda a tener conocimiento de cómo la variable cambia de una localización a otra (Lamorey y Jacobsom, 1995; Issaks et al., 1999). Por lo tanto, es la herramienta más importante de la que se dispone en geoestadística para el estudio de la distribución espacial de la variable en estudio (Sahin et al., 1998; Genton, 1998a).

El variograma se define como la media aritmética de todos los cuadrados de las diferencias entre pares de valores experimentales separados una distancia  $h$  (Burgess y Webster, 1980; Christakos, 1984; Cressie, 1985; Cressie y Hawkins, 1980; Goulard y Voltz, 1992; Journel y Huijbregts, 1978; Warrick y Myers, 1987) o, lo que es lo mismo, la varianza de los incrementos de la variable regionalizada en las localizaciones separadas una distancia  $h$  [2].

$$\text{Var}\{Z(x+h)-Z(x)\} = 2\gamma(h) \quad [2]$$

La función  $\gamma(h)$  se denomina semivariograma, la cual puede ser obtenida mediante la expresión [3]

$$\gamma(h) = \frac{1}{2Np(h)} \sum_{i=1}^{Np(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad [3]$$

Donde:

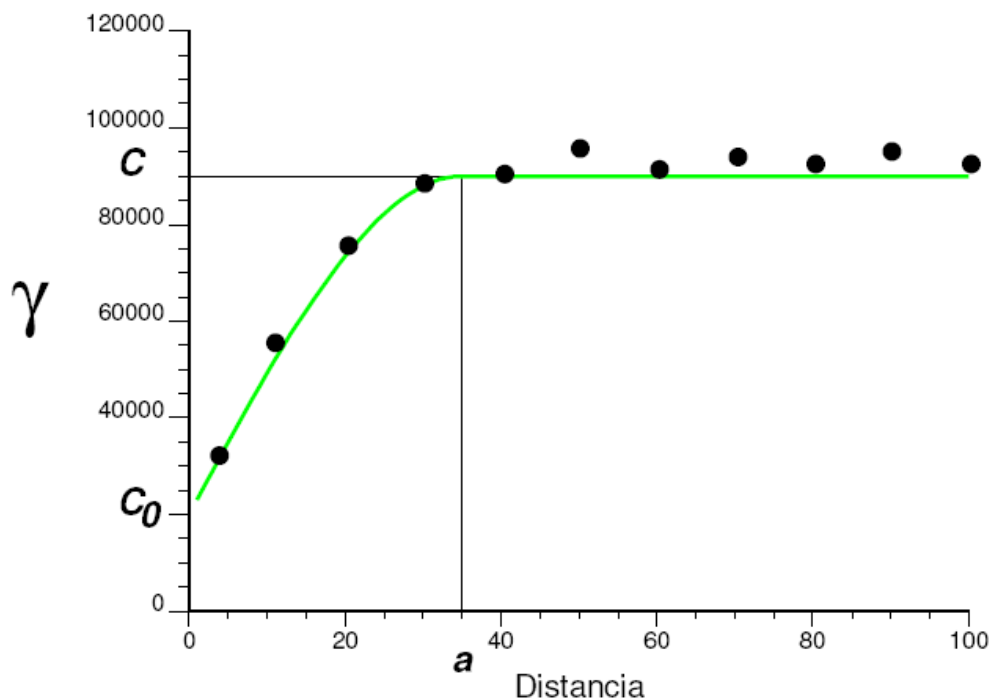
$Np(h)$	es el número de pares a la distancia $h$ .
$h$	es la separación entre el par de puntos.
$Z(x_i)$	son los valores experimentales.
$x_i$	localizaciones donde son medidos los valores $z(x_i)$ .

Esta expresión de  $\gamma(h)$  representa la herramienta más importante en todo estudio geoestadístico (Armstrong y Carignan, 1997; Weerts, y Bierkens, 1993; Chica, 1987). Su cálculo no consiste en una simple evaluación de su expresión, según se plantea en Krajewski y Gibbs (1993); Journel y Huijbregts (1978); Xie y Myers (1995 a y b) y Pannatier (1993), si no que está relacionada con los elementos siguientes:

- La dirección en la que será calculado el semivariograma, que viene definida por uno o dos ángulos que determinan una dirección en el espacio  $\alpha$  y/o  $\beta$  con tolerancias angulares  $d\alpha$  y/o  $d\beta$ . El semivariograma calculado usando tolerancia angular de  $90^\circ$  se denomina semivariograma omnidireccional y permitirá realizar un análisis previo del comportamiento de la variable en todas las direcciones del espacio.

- El incremento o paso en el cálculo del semivariograma  $h$ .
- Una distancia, que representa la distancia máxima a la que pueden estar alejados los segundos puntos del par con respecto a la línea que define la dirección de cálculo, conocida como ancho de banda.
- La distancia  $L_{\max}$  hasta la cual será calculado del semivariograma. Se recomienda que ésta sea la mitad de la distancia entre las muestras más alejadas (Armstrong y Carignan, 1997; Krajewski y Gibbs, 1993), aunque dependiendo de la geometría del fenómeno regionalizado, puede ser calculado, en algunos casos, hasta una distancia superior.

La Fig. 4. 2 muestra un ejemplo de un semivariograma experimental y el modelo teórico ajustado.



**Fig. 4. 2.** Semivariograma experimental (puntos negros) y modelo teórico ajustado al mismo (en verde). Los principales parámetros que definen un semivariograma teórico son: el alcance ( $a$ ), que es la distancia a partir de la cual se estabiliza el semivariograma y representa la zona de influencia de un dato y la distancia a partir de la cual no existe correlación; la meseta ( $c$ ), que es el valor constante que toma el semivariograma a distancias mayores del alcance; y el efecto pepita ( $C_0$ ), que es el valor del semivariograma a pequeñas escalas.

Inicialmente se calcula el semivariograma omnidireccional que proporciona una idea inicial de la variabilidad espacial de los datos, siendo el más idóneo para representar y obtener una estructura clara y definida. Posteriormente, los semivariogramas deben ser calculados en diferentes direcciones. Seguidamente, y para certificar la existencia de posibles anisotropías, se calcula el Mapa de Variogramas o superficie variograma, que es un gráfico

en 2 dimensiones en el que se representan los valores del semivariograma experimental para todos los vectores de separación posibles (Frykman y Rogon, 1993; Homand-Etienne et al., 1995; Isaaks et al., 1999). Ésta es una herramienta importante que permite, además de analizar dichas anisotropías si existieran, obtener la dirección inicial aproximada para el cálculo de los semivariogramas direccionales. En este caso particular ha sido suficiente calcular dos semivariogramas separados entre sí 90°.

Este semivariograma experimental no se utiliza en el proceso de estimación, sino que a éste se deben de ajustar uno a varios modelos teóricos que permitan obtener un modelo o función analítica que caracterice la continuidad espacial de la variable estudiada. En general, el ajuste a modelos teóricos para la determinación de los parámetros del semivariograma se realiza de forma visual.

Finalmente debe obtenerse uno o varios modelos de variogramas con los correspondientes valores de meseta y alcance. El modelo de variograma seleccionado debe representar fielmente los aspectos que se suponen importantes del variograma experimental (Wackernagel, 1995), que serán usados posteriormente en el proceso de estimación o simulación.

*c. La predicción espacial:* la información acerca de los datos y el modelo de continuidad espacial ha permitido realizar la estimación de los valores en lugares donde no se disponía de datos procedentes de la tomografía eléctrica.

En este estudio se ha seleccionado el “*krigado*” como algoritmo interpolador, el cual predice los valores de las variables estudiadas mediante una suma ponderada de los valores medidos. Esta ponderación se realiza mediante el cálculo de unos coeficientes de ponderación ( $\lambda_a$ ) que no sólo dependen de la distancia de los puntos a estimar con respecto a los puntos medidos, sino que también tiene en cuenta el comportamiento espacial de la variable, el cual viene determinado por el semivariograma teórico seleccionado en la etapa del análisis espacial.

El “*krigado*” tiene dos objetivos principales: el primero es que la varianza del error cometido en la estimación sea mínima ( $\text{Var}[Z^*(v) - Z(v)] = \min \sigma^2$ ), y el segundo, que el estimador hallado no esté sesgado ( $E[Z^*(u) - Z(u)] = 0$ ), por lo que se le puede considerar uno de los mejores interpoladores. Otra de las ventajas del “*krigado*” es la posibilidad de estimar la incertidumbre local para los valores estimados, haciendo los mapas de predicción de error.

Entre los diferentes estimadores existentes, en este trabajo se ha seleccionado el “*krigado*” ordinario ya que admite que la tendencia general de los valores puede fluctuar suavemente dentro del vecindario que contiene los datos que intervienen en cada

estimación, de forma que el valor esperado de la variable es constante, pero, a diferencia del “krigeado” simple, no se conoce su valor. Este estimador seleccionado responde a las ecuaciones [4, 5 y 6]:

$$\text{Estimador:} \quad Z^*(v) = \sum \lambda_i Z(x_i) \quad [4]$$

$$\text{Sistema:} \quad \begin{aligned} \sum \lambda_i \gamma(x_i, x_j) + \mu &= \gamma(x_j, v) \\ j &= 1, \dots, n \\ \sum \lambda_i &= 1 \end{aligned} \quad [5]$$

$$\text{Varianza de krigeaje:} \quad \sigma^2 = \sum \lambda_i (\gamma(x_i, v) - \gamma(v, v) + \mu) \quad [6]$$

Donde:  $Z^*(v)$  representa el valor estimado de la variable;  
 $\lambda_i$  son los coeficientes de ponderación desconocidos a priori;  
 $\gamma$  es la matriz del sistema que caracteriza la correlación entre los datos;  
 $Z(x_i)$  los valores muestreados.

d. *Validación del modelo:* antes de elaborar la superficie final, se debe tener una idea de la validez o no del modelo espacial elaborado, y de cómo estima este modelo los valores de la variable en las localizaciones donde no existen datos experimentales. Para ello, aquí se ha usado el método de la validación cruzada (Isaaks y Srivastava, 1989; Cressie y Noel 1993; Goovaerts 1997; Stein 1999), ya que ayuda a decidir y a considerar, como mejor estimador, uno de los modelos elaborados en la etapa anterior. Este procedimiento omite un punto experimental de tomografía y recalcula el valor de la variable en dicho punto sin tenerlo en cuenta para realizar el cálculo. Este proceso lo realiza para todos los puntos medidos con el fin de comparar el valor medido mediante tomografía con el estimado, calculando así una serie de estadísticos (error medio, raíz cuadrada del error medio, error medio estandarizado y la raíz cuadrada del error medio estandarizado) y gráficos (valor estimado-valor real; error; error estandarizado y gráfico QQ de los errores) que permiten evaluar la calidad del modelo seleccionado para la elaboración de la estimación.

#### 4. 2. 3. Porosimetría

Para la determinación de la porosidad y de la distribución del tamaño de poro en 26 muestras de las tres unidades diferenciadas en la formación de travertinos se ha utilizado la técnica de porosimetría por intrusión de Hg (Cerepi et al., 1997; Simms y Yanful, 2004; Tanaka et al., 2003; Toledo et al., 1994; Vogt, 1988), utilizando un porosímetro Micromeritics, modelo AutoPore, Serie IV 9500, el cual permite, mediante la intrusión forzada de Hg, la medida del diámetro de los poros de una roca en el rango comprendido entre 0.003 y 36 $\mu$ m, trabajando a unas presiones máximas de 33,000 psia.

El método empleado para la preparación de las muestras y para su medida se ajusta al procedimiento descrito en AutoPore IV 9500, Operator's manual V1.09. Los parámetros que se han medido en este trabajo son:

- a) Volumen total de Hg intruido (mL/g)
- b) Área total de poros (m<sup>2</sup>/g)
- c) Radio medio de los poros (volumen) (μm)
- d) Radio medio de los poros (área) (μm)
- e) Radio medio de poro (2V/A) (μm)

El método de medida está basado en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan a los sólidos con los que se ponen en contacto. Así, el Hg, que no penetra espontáneamente en los conductos capilares de la roca, precisa de una presión para introducirse, presión que es inversamente proporcional al diámetro (D) de dichos conductos. Para el caso del Hg y de poros cilíndricos, el valor de D viene expresado por la ecuación [7]

$$D = -4 \gamma \cos \theta / P \quad [7]$$

*En la que (P) es la presión aplicada; (D) es el diámetro de poro; (θ) es el ángulo de contacto entre el sólido y el Hg; y (γ) la tensión superficial del fluido, en este caso la del Hg, que varía con su pureza. Normalmente se acepta el valor de 484 dinas/cm. El ángulo de contacto (θ) también en función de la composición del sólido, pero se recomienda un valor de 130° si no se tiene otra información adicional que indique lo contrario.*

La medida de la porosidad se realiza a partir del volumen de Hg que penetra en los poros de la roca en función de la presión aplicada. Este método permite conocer el volumen de la muestra (V<sub>k</sub>) y el volumen de los poros rellenos con Hg (V<sub>p</sub>), por lo que la porosidad efectiva E (%) se determina a partir de la ecuación [8], mientras que la porosidad total PT se calcula mediante la ecuación [9]

$$E = 100 \times V_p / V_k \quad [8]$$

$$PT = 100 \times (1 - D_b / D_r) \quad [9]$$

*En la que (D<sub>b</sub>) es la densidad del conjunto, determinada como la relación entre la masa seca y el volumen de la muestra, y (D<sub>r</sub>) es la densidad real de la muestra determinada mediante picnometría de He.*

La preparación y medidas de la porosidad se han realizado en el laboratorio de propiedades físicas de las rocas de la Unidad de Integración de Sistemas Geológicos del Dpto. de Medio Ambiente del CIEMAT.

### 4. 3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

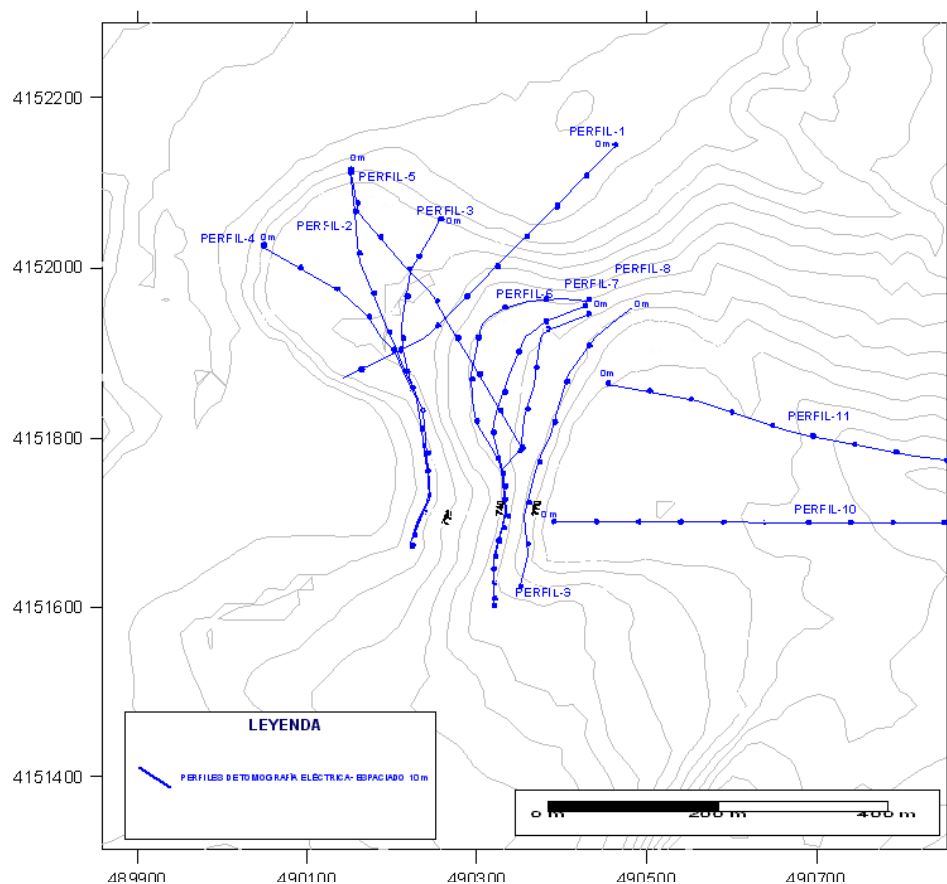
#### 4. 3. 1. Interpretación general.

Los resultados obtenidos a partir de la exploración de la formación de travertinos mediante tomografía eléctrica se han clasificado en dos tipos: los primeros, relacionados con los perfiles de resistividad, se han interpretado en términos de unidades litológicas con características eléctricas diferentes y, los segundos, con el cálculo volumétrico de las unidades de travertinos diferenciadas en la zona.

Como se ha comentado en el apartado de Metodología, para la investigación de la formación problema se han realizado dos campañas (Figs. 4. 4 y 4. 26), por lo que la interpretación y la discusión de los resultados se va a realizar, en una primera aproximación, separadamente y perfil por perfil

##### a. Primera campaña

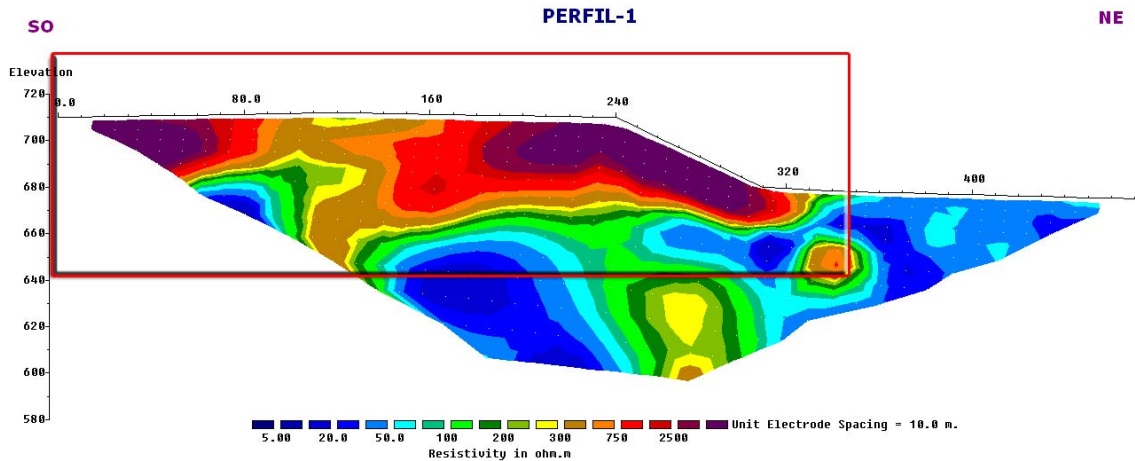
Así, de la primera campaña, que totalizó 11 perfiles (Fig. 4. 3), en los que la separación de electrodos fue de 10 m, se ha la siguiente información:



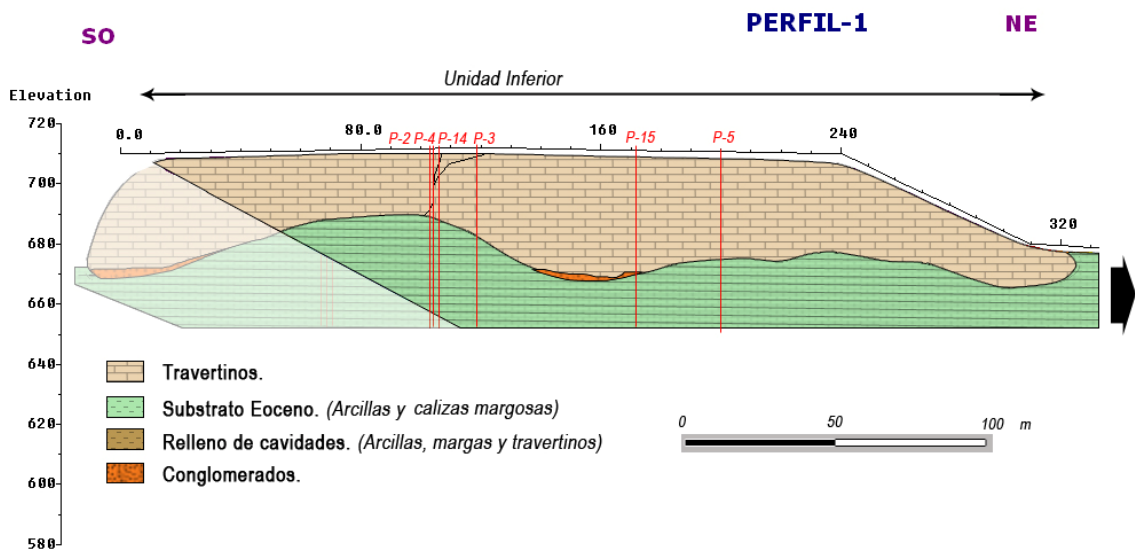
**Fig. 4. 3.** Mapa topográfico con la representación de los perfiles de tomografía eléctrica realizados en la primera campaña..

El **perfil 1** (Figs. 4. 4 y 4. 5) representa un corte transversal a la Unidad Inferior de travertinos, siendo su principal interés el que permite, por un lado, comprobar el espesor de esta Unidad y, por otro, analizar la relación existente entre ésta y los materiales margosos del sustrato.

El inicio de este perfil se localiza al SO de la zona y el final hacia el NE (ver Fig. 4. 4). Tiene una longitud de 470 m y permitió una profundidad máxima de exploración de 110 m.



**Fig. 4. 4.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 1 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 6.

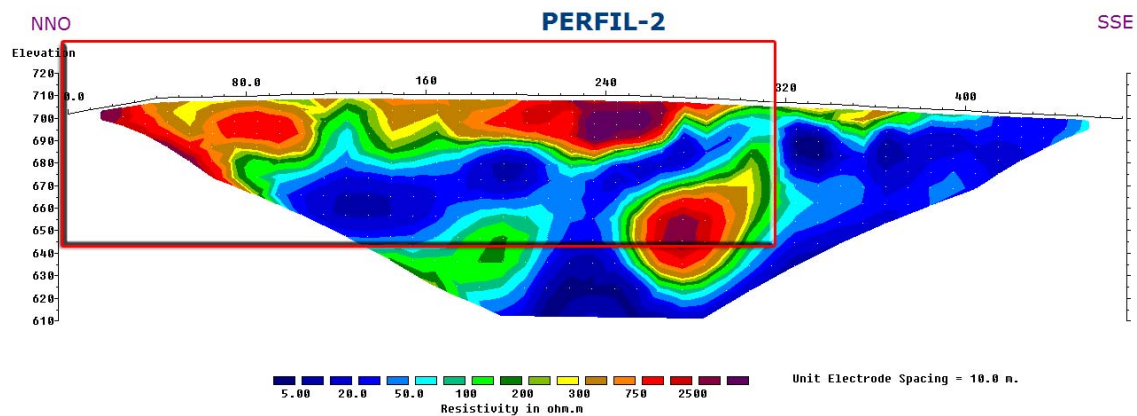


**Fig. 4. 5.** Interpretación geológica del perfil 1.

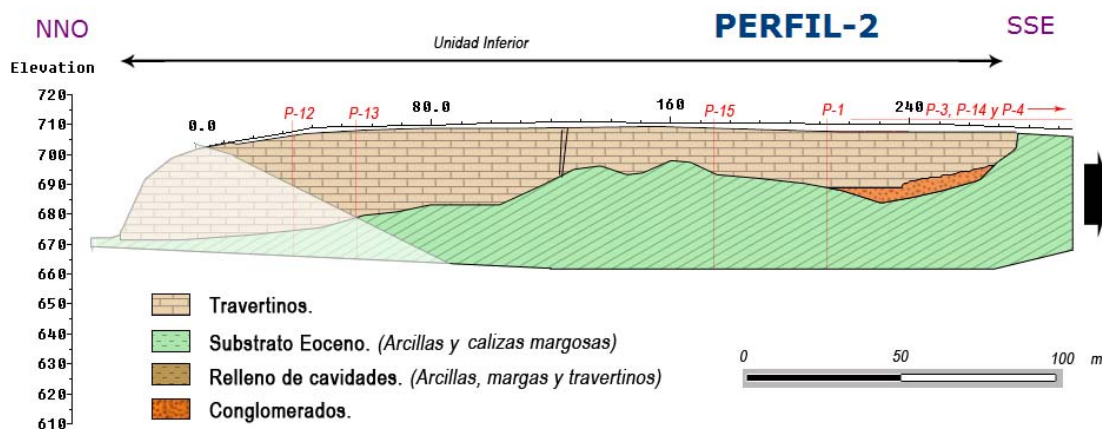
La diferencia de resistividades observadas en profundidad permite diferenciar los travertinos de los materiales calcáreo-margosos del sustrato y, por lo tanto, la cota del muro de los primeros, la cual, en este perfil, varía entre 668 y 690 m, con un valor medio de  $673 \pm 7$  m. Hacia el SO del perfil, esta cota asciende hasta los 690 m. El techo de la unidad, que coincide con la superficie topográfica, es bastante constante y se sitúa aproximadamente en la cota de 710 m. De este modo, el espesor de la Unidad de travertinos a lo largo del perfil varía entre 40 m, hacia el NE, y 25 m hacia el SO.

Aunque el contraste de resistividades entre la Unidad de travertinos y el sustrato margoso es evidente, en la zona con resistividades más bajas (sustrato margoso) existe un núcleo con resistividades mayores que se ha interpretado como una intercalación carbonática, que, a su vez, son muy frecuentes en la formación margosa, y cuyo buzamiento hacia N-NO es similar al de la estructura más resistiva que aparece en este perfil. En el campo, concretamente en el contacto entre los travertinos y las margas subyacentes, se ha identificado la existencia un nivel de conglomerados muy cementados y discontinuos que podría ser el responsable de los valores tan altos de resistividad que aparecen en algunas zonas de dicho contacto.

El **perfil 2** (Figs. 4. 6 y 4. 7) representa un corte longitudinal de la Unidad Inferior de la formación de travertinos, y permite delimitar el contacto entre esta Unidad carbonática y el sustrato eoceno.



**Fig. 4. 6.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 2 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 8.



**Fig. 4. 7.** Interpretación geológica del perfil 2. Obsérvese la localización de los conglomerados depositados por el río Fardes antes de la formación de los travertinos.

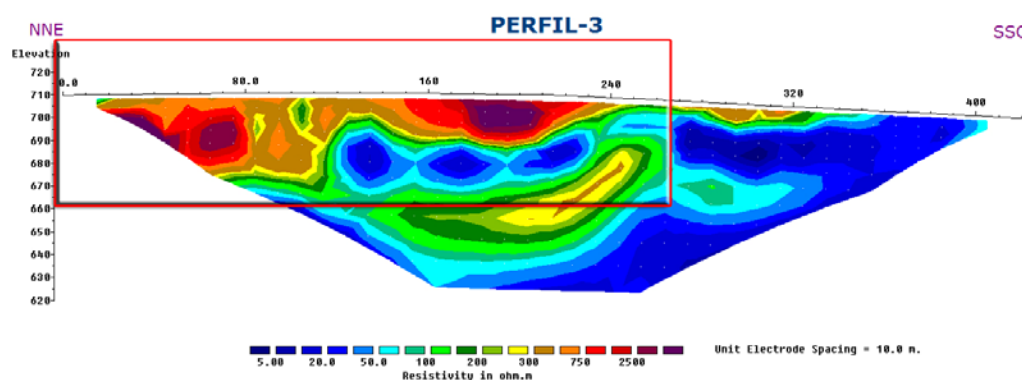
El inicio de este perfil (ver Fig. 4. 3) se encuentra al NNO de la Unidad explorada (electrodo 1) y el final en el SSE de la misma (electrodo 48). Al igual que el perfil 1, el 2 tiene una longitud de 470 m y alcanzó una profundidad máxima de exploración de 110 m.



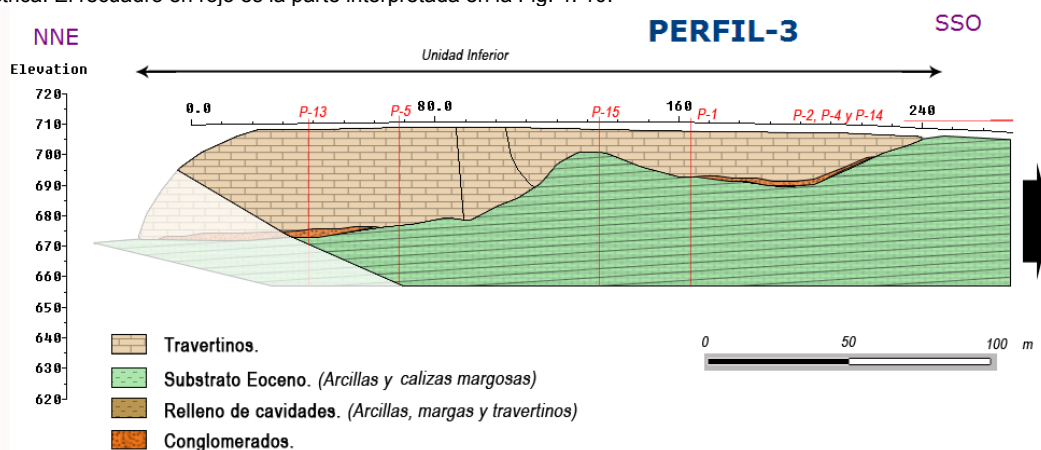
La diferencia de resistividades en profundidad permite identificar la cota del muro de la Unidad explorada de travertinos, que en este perfil se sitúa entre 680 y 705 m, dependiendo del punto, con una cota media de  $689 \pm 7$  m. El techo, que coincide también con la superficie topográfica, tiene una cota constante en torno a los 705 m. En consecuencia, el espesor medio de esta Unidad a lo largo del perfil 2 es de unos 20 m, espesor que disminuye progresivamente hasta desaparecer hacia el SSE, donde los materiales se ponen en contacto con las margas eocenas del sustrato.

Los travertinos están presentes en superficie desde el inicio del perfil hasta el metro 270 aproximadamente, y presentan valores altos de resistividad aparente, estando los más altos ( $>2.500 \text{ ohm}\cdot\text{m}$ ) localizados entre los metros 0-40 y 220-270 del perfil. Alrededor del metro 125 del inicio del perfil se detectan unas anomalías que podrían corresponder con unas discontinuidades que tendrían buzamientos aparentes hacia el SSE y vertical, respectivamente.

El **perfil 3** (Figs. 4. 9 y 4. 10) representa un corte transversal de la Unidad Inferior, que además de definir la cota del muro de los travertinos, permite conocer la relación lateral entre los materiales cuaternarios y las margas eocenas.



**Fig. 4. 8.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 3 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 10.



**Fig. 4. 9.** Interpretación geológica del perfil 3. Obsérvese la localización y la morfología lenticular, adaptada al paleorrelieve, de los conglomerados depositados por el río Fardes antes de la formación de los travertinos

El inicio de este perfil se encuentra al NNE de la Unidad explorada (electrodo 1) y el final en el SSO de la misma (electrodo 43). Tiene una longitud de 420 m, y ha permitido la exploración de una profundidad máxima de 90 m. La cota del muro de los travertinos varía entre 675 m, en la zona norte, y 707 m, en la zona sur. La cota media es de  $686 \pm 10$  m, similar a la encontrada en el perfil 2. La cota del techo de la formación es idéntica a la de los perfiles 1 y 2, por lo que el espesor de esta Unidad tiene unos 35 m desde el inicio del perfil hasta el metro 120. A partir de este punto la potencia se reduce aproximadamente a unos 10 m aproximadamente debido al alto que se observa en el paleorrelieve subyacente (ver Fig. 4. 9) Sin embargo, desde el metro 160 al 200 la potencia vuelve a aumentar hasta aproximadamente 20 m. A partir de ese punto, la potencia disminuye rápidamente hasta desaparecer hacia el S, concretamente a la altura del metro 240.

Esta Unidad Inferior de la formación de travertinos aflora desde el inicio del perfil hasta el metro 240, presentando, en su conjunto, valores altos de resistividad, especialmente entre los metros 0 y 80 y entre los metros 170 y 220 del perfil. En esos intervalos la resistividad alcanza valores superiores a 2,500 ohm-m, lo que podría significar la presencia de oquedades en el material, y/o a la existencia de los niveles de conglomerados de la base. En los metros 85 y 105 de este perfil también se han detectado varias anomalías que, por su relativa baja resistividad y morfología perpendicular al contacto entre los travertinos y las margas, podrían corresponder a sendas discontinuidades. El paquete más resistivo que existe por debajo de las margas del sustrato se corresponde con las intercalaciones carbonáticas, muy estratificadas, que existen en dicha formación margosa y que buzan hacia el NO.

El **perfil 4** (Figs. 4. 10 y 4. 11) tiene unas características similares a las descritas para los perfiles 2 y 3. Representa un corte longitudinal NO-SSE de la Unidad Inferior que, con orientación NO-SSE, tiene una longitud de 470 m. La profundidad máxima de exploración alcanzada en este perfil fue de 110 m. A partir de la distribución de los valores de resistividad se deduce que la cota del muro de la formación de travertinos varía entre 672 y 707 m, con una media de  $685 \pm 7$  m. El espesor de la Unidad a lo largo del perfil es de 25 m, disminuyendo hacia el SSO hasta el contacto con las margas paleocenas. En su inicio es donde se registra el mayor espesor de travertinos que es del orden de 35 m.

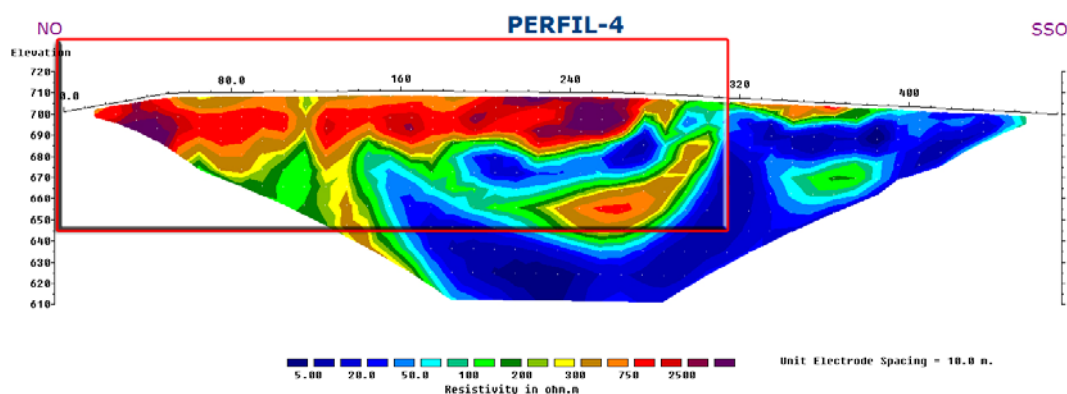


Fig. 4. 10. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 4 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 12.

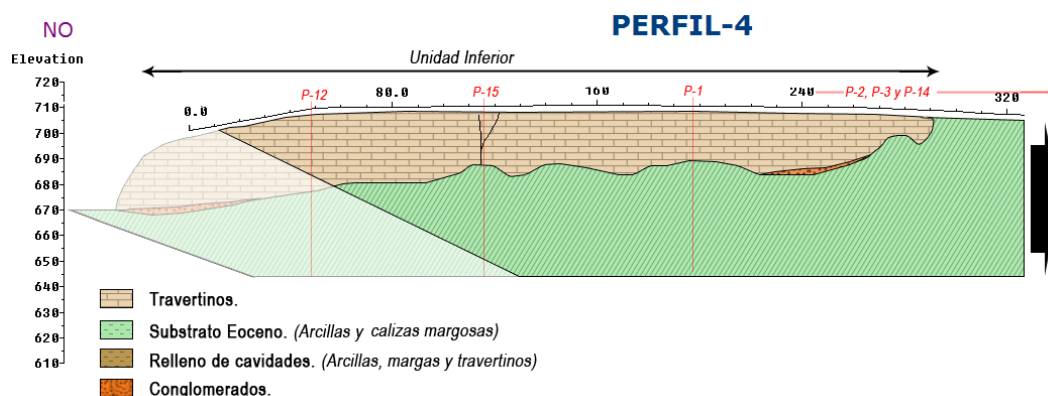
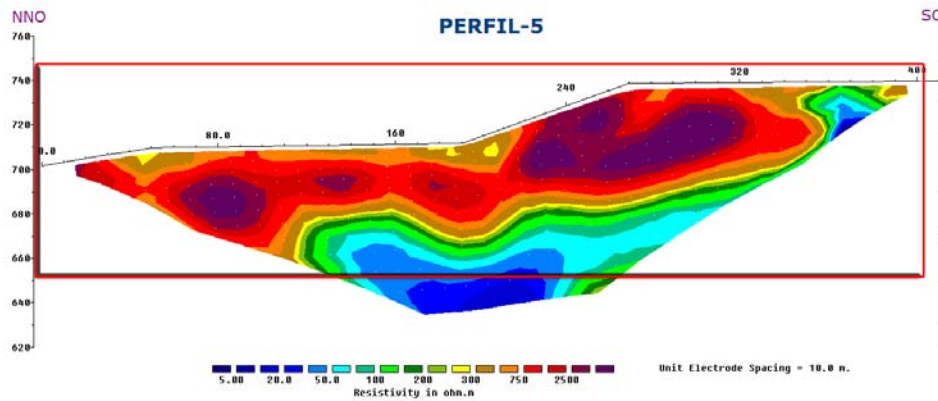


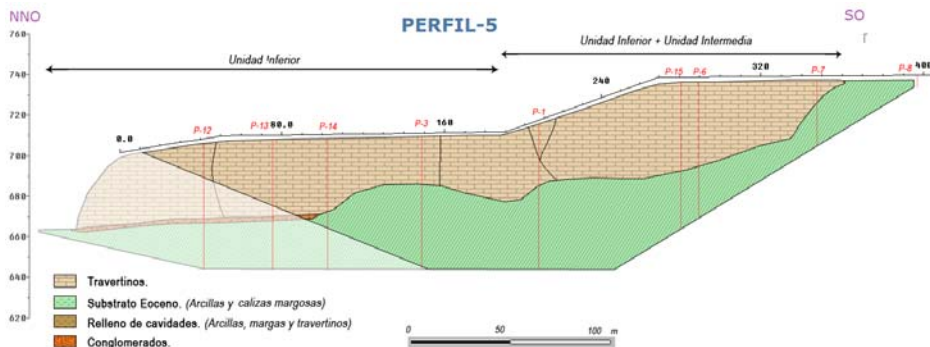
Fig. 4. 11. Interpretación geológica del perfil 4. Obsérvese la localización y la morfología lenticular, como en los perfiles anteriores, de los conglomerados depositados por el río Fardes antes de la formación de los travertinos.

La formación de travertinos presenta una morfología similar a la definida en los perfiles anteriores, y aflora desde el inicio del perfil hasta el metro 290, punto en el que se localiza el contacto con el sustrato eoceno. Se trata de una Unidad con valores de resistividad altos, aunque en su interior se han observado zonas con resistividades anómalamente bajas ( $< 700 \text{ ohm.m}$ ) que podrían corresponder a discontinuidades parcialmente rellenas con materiales margosos. Estas zonas se localizan en las proximidades de los metros 115 y 140, contados desde el inicio del perfil. Ambas anomalías presentan un buzamiento aparente subvertical. Sin embargo, las zonas que presentan valores mayores de resistividad están localizadas entre los metros 0-60 y 210-270 del perfil, siendo estos valores superiores a  $2,500 \text{ ohm.m}$ , lo que podría interpretarse como un material compacto resistivo con posible presencia de oquedades. Por debajo de los materiales margosos, se vuelve a manifestar, al igual que en los perfiles anteriores, el paquete carbonático con buzamiento NO que estaría intercalado en las margas finicretácicas.

El **perfil 5** (Figs. 4. 12 y 4. 13) tiene un interés especial ya que es el único de la primera campaña que atravesó la Unidad Inferior y la Intermedia. Representa un corte longitudinal a ambas unidades orientado NNO (electrodo 1)-SO (electrodo 42) y que permite entender la relación existente entre ambas. Tiene una longitud de 410 m y ha permitido una profundidad máxima de exploración de 90 m.



**Fig. 4. 12.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 5 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 14.



**Fig. 4. 13.** Interpretación geológica del perfil 5. Obsérvese la localización en el extremo NNO de los conglomerados depositados por el río Fardes antes de la formación de los travertinos

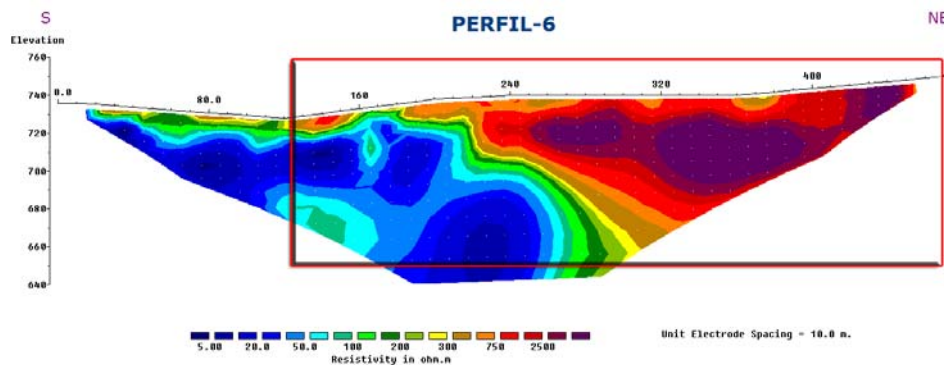
La cota del contacto entre los travertinos y las margas finicretácicas se sitúa entre los 667 y los 700 m, observándose un ligero ascenso de ésta desde el NNO al SO, lo que se refleja también en los perfiles 6, 7 y 8, como se verá más adelante. La cota del techo asciende desde 710 m, que es la cota del techo de la Unidad Inferior, hasta aproximadamente 740 m, que es la cota que marca la parte más alta de la Unidad Intermedia. Sin embargo, con este perfil no se puede deducir la disposición relativa de ambas unidades; es decir si ambas unidades se relevan lateralmente o la Intermedia está superpuesta a la Inferior. Por ello, este perfil se analizará e interpretará posteriormente, cuando el estudio y la interpretación estén enfocados a la zona de contacto entre dichas unidades.

Por otra parte, se observa que la potencia de travertinos es bastante constante en la zona NNO, concretamente entre los metros 35 y 45, mientras que en la mitad SO, y debido al ascenso de la cota del techo de la unidad, se observan los espesores mayores, alcanzando toda la formación un valor medio de 40 m, con un máximo de aproximadamente 50 m. Conviene recordar que esta potencia puede corresponder a la suma de la Unidad Inferior y la Intermedia.

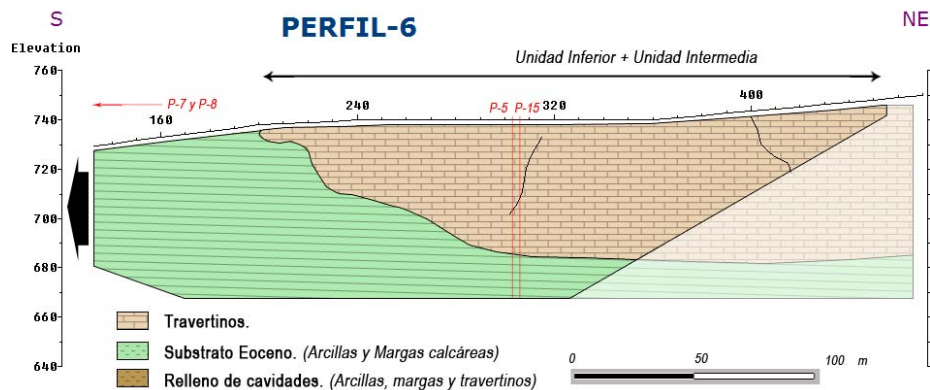
Dentro del cuerpo más resistivo y en el entorno de los metros 160 y 200 del perfil se localizan sendas discontinuidades con buzamiento subvertical. Entre los metros 215 y 320 del perfil destaca la presencia de una zona muy resistiva ( $>2,500\text{ohm}\cdot\text{m}$ ) que puede corresponder a una zona de

travertinos muy compactos, posiblemente con presencia de oquedades. Este hecho parece confirmarse con los datos de observación en el campo ya que, en esta zona, la Unidad Intermedia se encuentra formada fundamentalmente por materiales tobáceos con muchos huecos, los cuales serían los responsables de estos valores tan elevados de resistividad.

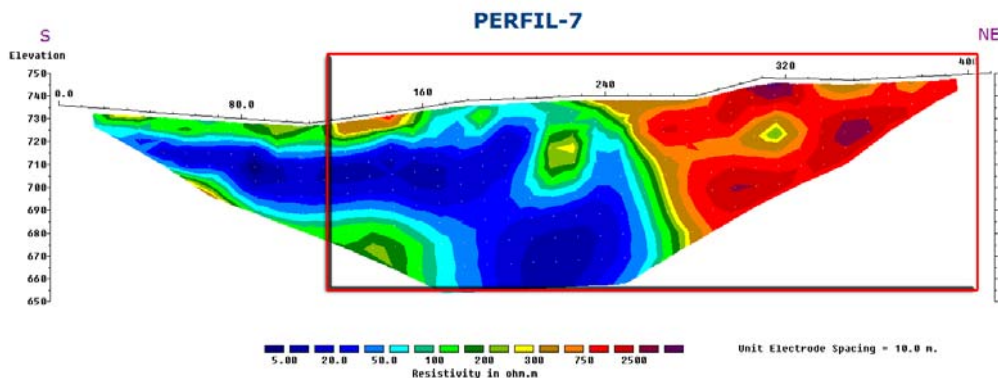
Los **perfiles 6, 7 y 8** (Figs. 4. 14 a 4. 19) representan cortes transversales a la parte distal, media y proximal de la Unidad Intermedia e Inferior, y permiten apreciar la estructura interna de dichas unidades, la relación entre ellas, y los contactos basal y lateral entre éstas y el sustrato. Tienen una longitud de 470, 410 y 390 m, respectivamente; y alcanzaron una profundidad de exploración comprendida entre 85 y 110 m.



**Fig. 4. 14.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 6 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 15.



**Fig. 4. 15.** Interpretación geológica del perfil 6.



**Fig. 4. 16.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 7 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 17.



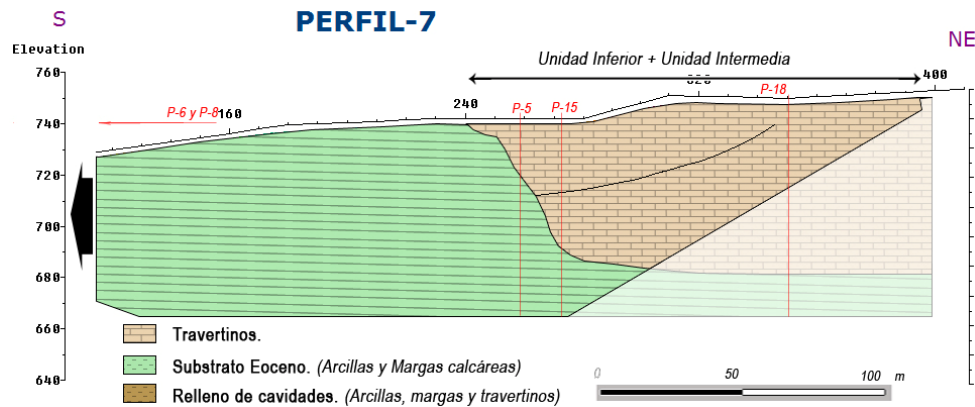


Fig. 4. 17. Interpretación geológica del perfil 7.

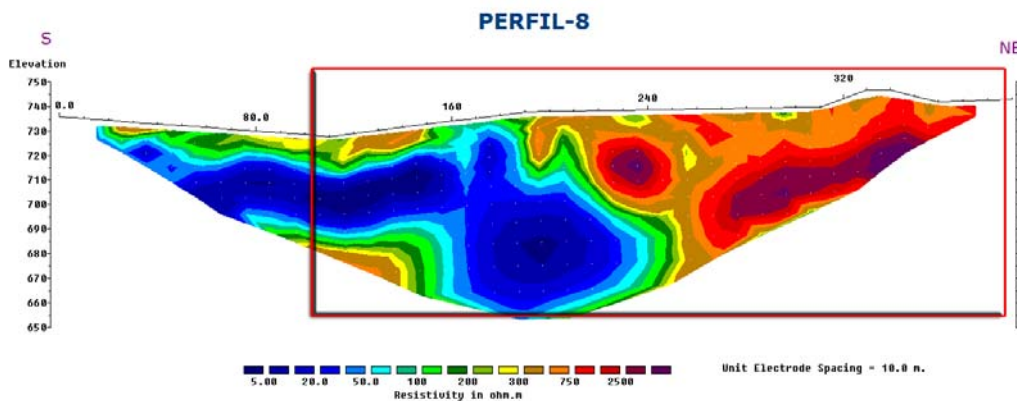


Fig. 4. 18. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 8 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 19.

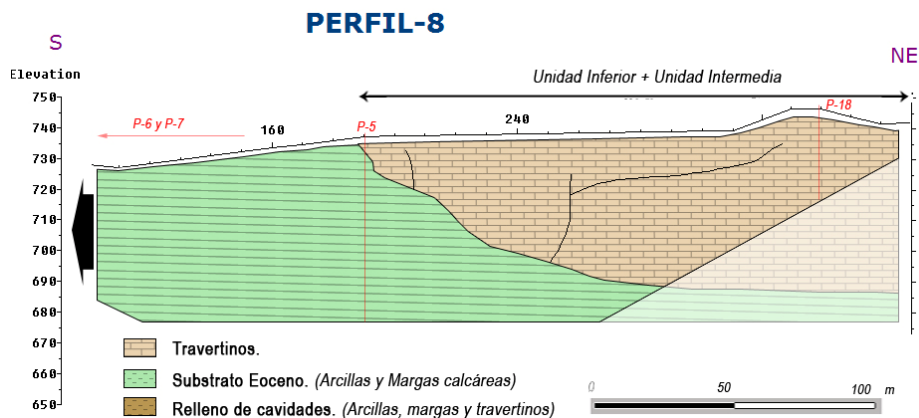


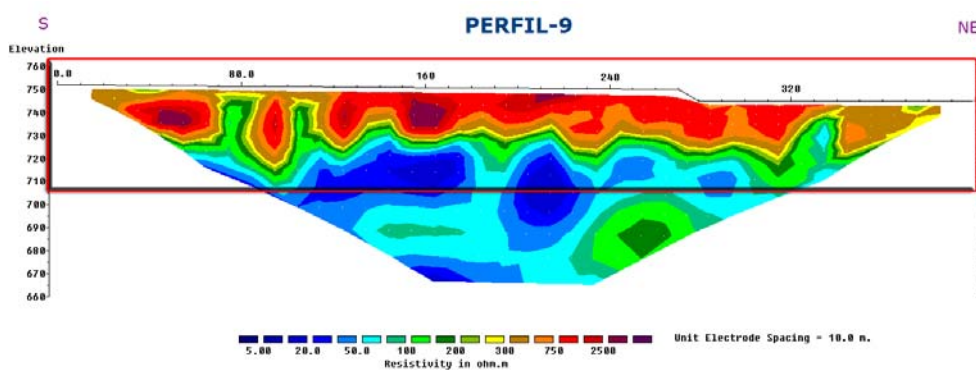
Fig. 4. 19. Interpretación geológica del perfil 8.

La cota del muro de esta Unidad Intermedia aumenta progresivamente del perfil 6 al 8, por lo que el espesor de la misma disminuye desde aproximadamente 75 m, en la parte mas potente del perfil 6, hasta 55 m, en la zona central del perfil 8. Lateralmente, el espesor disminuye hasta desaparecer en el contacto con los materiales eocenos.

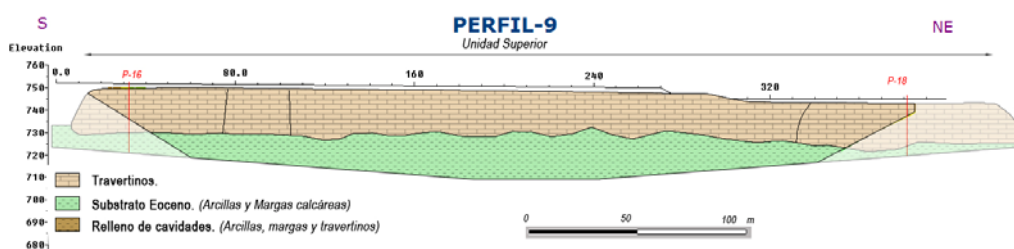
Aunque en los perfiles de las Figs. 4. 16 y 4. 18 se observa una cierta homogeneidad interna en la formación de travertinos, parecen diferenciarse dos capas con tendencia más o menos horizontal, lo que implicaría que el paquete más resistivo estaría formado por dos cuerpos superpuestos,

siendo el más resistivo y potente el Inferior. Este hecho coincide con la relación entre la Unidad Inferior y la Intermedia, de manera que la primera estaría superpuesta a la Intermedia.

El **perfil 9** (Figs. 4. 20 y 4. 21) representa un corte transversal al muro de la Unidad Superior. Tiene un especial interés porque da información acerca de la relación entre esta Unidad y la Intermedia. Tiene una longitud de 400 m y su profundidad máxima de investigación es de 90 m. La cota del contacto entre los travertinos y el sustrato se sitúa entre los metros 722 y 740, con un valor medio de  $732 \pm 4$  m, mientras que la cota de la superficie topográfica es bastante constante y situada aproximadamente a 750 m. Por lo tanto, el espesor de esta parte basal de la Unidad Superior tiene un valor constante a lo largo de todo el perfil y que ronda los 17 m. Este espesor sugiere que la Unidad Superior no se apoya directamente sobre los materiales de la Unidad Intermedia sino que lo hace sobre un sustrato mucho más conductivo, constituido por las margas eocenas con intercalaciones carbonáticas.



**Fig. 4. 20.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 9 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 21.



**Fig. 4. 21.** Interpretación geológica del perfil 9.

Las anomalías atribuibles a posibles discontinuidades están aproximadamente en los metros 75, 105 y 330 del perfil. Estas tres posibles discontinuidades presentan un buzamiento prácticamente vertical.

Los **perfiles 10 y 11** (Figs. 4. 22 a 4. 25) representan sendos cortes longitudinales a los sectores N y S, respectivamente, de la Unidad Superior de la formación de travertinos. Tienen una longitud de 470 y 410 m, y alcanzaron profundidades de exploración de 110 y 90 m. En ambos destaca la existencia de un paquete muy resistivo que alcanza el metro 240 en el perfil 10 y el metro 200 en

el 11. Este paquete resistivo se corresponde con la Unidad Superior de la formación de travertinos. La discontinuidad basal entre los travertinos y el substrato está aproximadamente situada a los 730 m, valor coincidente con el deducido en el perfil 9, y que ha permitido cuantificar el espesor de la Unidad Superior, que es de 45 m aproximadamente. Este paquete más resistivo se extiende por debajo de una capa conductora cuya potencia oscila entre 3 y 5 m y que se corresponde con las arcillas y margas del suelo desarrollado en la parte alta de esta Unidad, así como con las cavidades que frecuentemente existen en la parte más superficial de la Unidad Superior y que están rellenas por materiales más conductores.

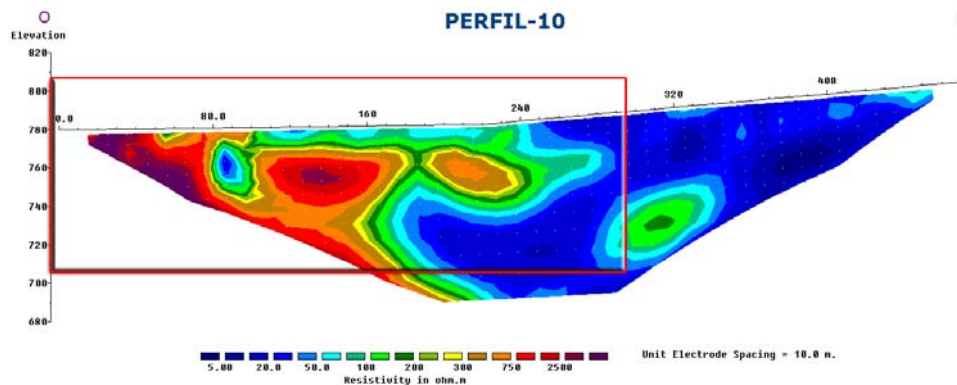


Fig. 4. 22. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 10 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 23.

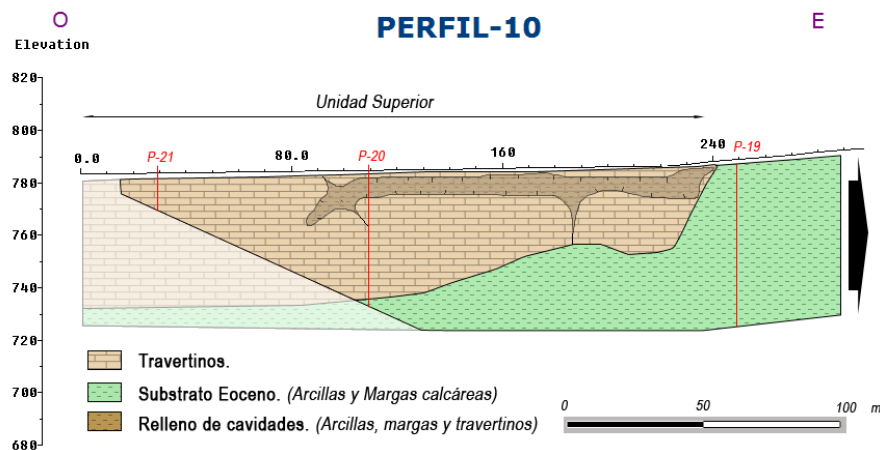


Fig. 4. 23. Interpretación geológica del perfil 10.

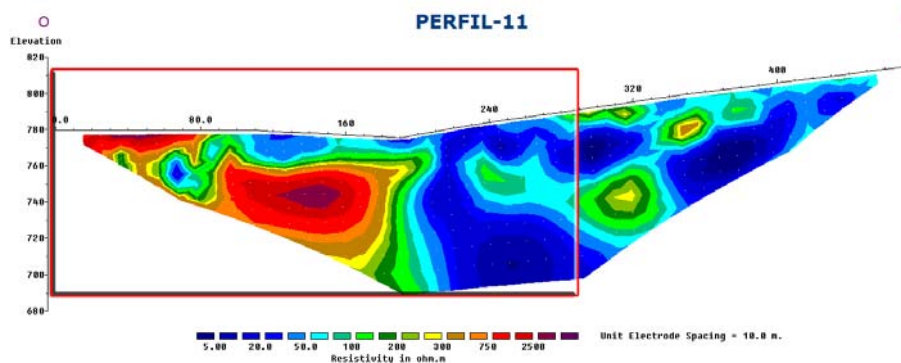


Fig. 4. 24. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 11 de la primera campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 25.



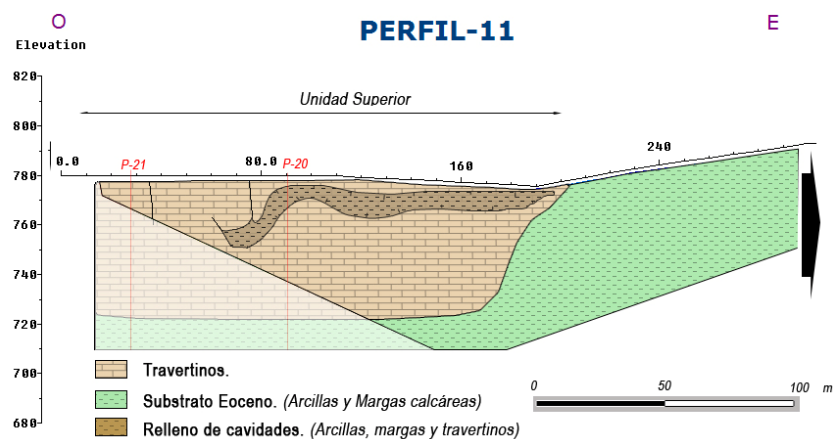


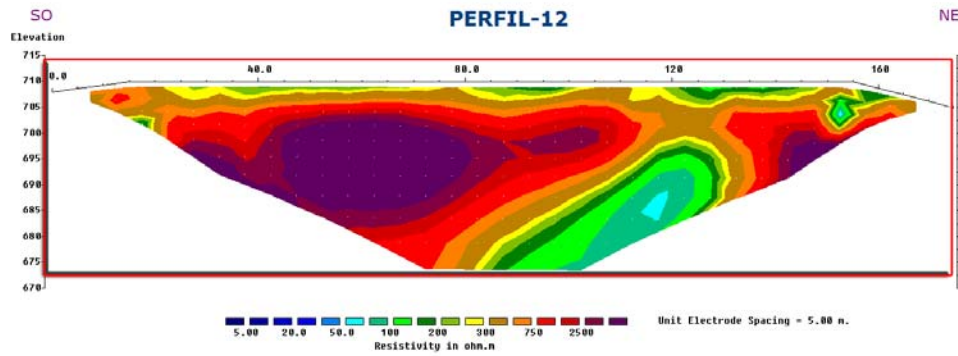
Fig. 4. 25. Interpretación geológica del perfil 11.

En el perfil 10 aparece una anomalía indicativa de la presencia de una discontinuidad aproximadamente en el metro 185 del perfil y que se caracteriza por su buzamiento vertical. Entre los metros 80 y 90 del mismo perfil, a una profundidad entre 5 y 15 m, se identifica otra zona mas conductora, de morfología globular, que podría corresponder a una cavidad rellena de materiales finos. El perfil 11 presenta varias discontinuidades de la misma naturaleza: la primera se encuentra hacia el metro 220 del perfil e indica el contacto lateral entre los travertinos y el basamento; la segunda aparece entre los metros 60 y 75, a una profundidad entre 8 y 18 m, presenta una morfología similar a la descrita en el perfil anterior, muy conductora y que podría corresponder a otra cavidad cárstica rellena de materiales más conductores.

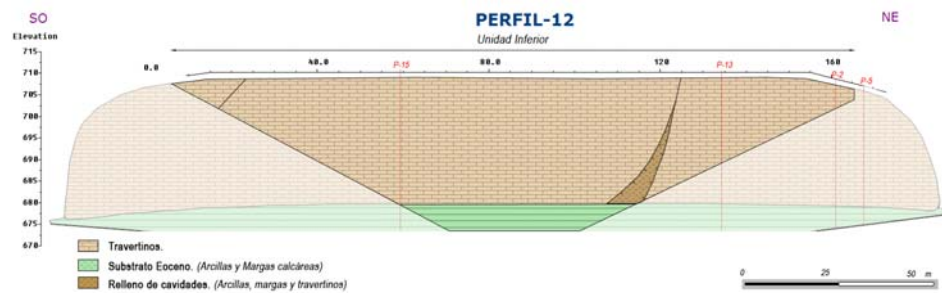
#### b. Segunda campaña

Al igual que se ha realizado con los resultados obtenidos de los perfiles de tomografía eléctrica realizados durante la primera campaña y cuya separación entre electrodos fue de 10 m, los resultados obtenidos de los 10 perfiles realizados durante la segunda campaña (ver Fig. 4. 28) y cuya separación entre electrodos fue de 5 m, también se explicarán separadamente.

**El perfil 12**, con una orientación NNE-SSO, representa una sección de 175 m de longitud de la zona distal de la Unidad Inferior de la formación de travertinos. A lo largo del perfil se distribuyeron un total de 36 electrodos separados entre sí 5 m, lo que permitió una profundidad máxima de exploración de unos 40 m (Figs. 4. 26 y 4. 27)



**Fig. 4. 26.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 12 de la segunda campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 28.



**Fig. 4. 27.** Interpretación geológica del perfil 12.

Los materiales carbonáticos, caracterizados por los valores altos de resistividad, aparecen a lo largo de todo el perfil, y la cota del muro de éstos varía entre 676 y 701 m, siendo el valor medio de  $687 \pm 7$  m. Esta cota es bastante homogénea a lo largo de todo el perfil, permitiendo calcular una potencia media de travertinos de 25 m, exceptuando el tramo comprendido entre los metros 100 y 130, en el que se localiza una anomalía en los valores de la resistividad que puede deberse a la existencia de una importante discontinuidad con buzamiento aparente hacia el SO. Esta discontinuidad en la resistividad y, por lo tanto, en la continuidad de los travertinos, podría deberse al relleno de fracturas y cavidades con materiales más finos, como arcillas y/o margas.

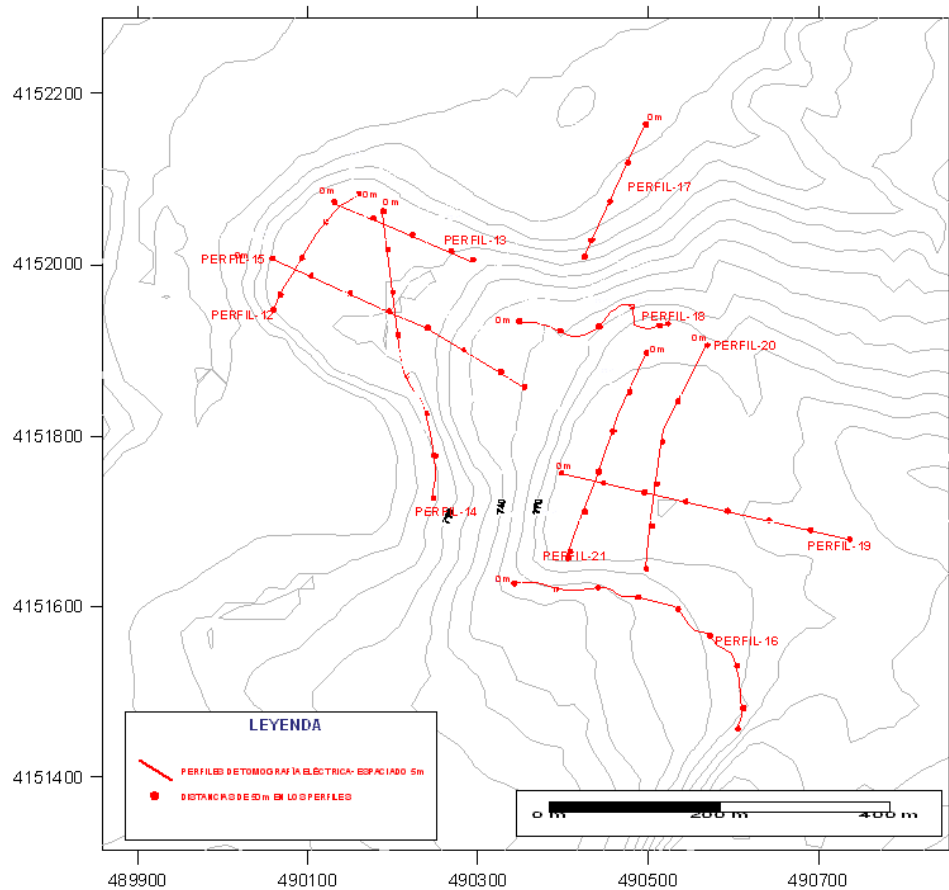


Fig. 4. 28. Mapa de situación de los perfiles de tomografía eléctrica realizados durante la segunda campaña.

**El perfil 13** (Figs. 4. 29 y 4. 30), de 175 m de longitud, es perpendicular al anterior, y representa cómo varía la cota del muro de la Unidad Inferior de la formación de travertinos desde la zona más próxima a la más alejada del manantial. El perfil está orientado E-O, y quizá sea el perfil de las dos campañas que menos variaciones de resistividad presenta. En él se aprecia un paquete muy resistivo y continuo en el que no se distinguen prácticamente heterogeneidades. La única zona destacable y que interrumpe esta continuidad en los valores de resistividad se observa en los 2 m más superficiales de los 55 primeros metros lineales del perfil. En esta zona aparecen valores muy bajos de resistividad, que se corresponden con el suelo desarrollado en esa zona. La cota del muro de la formación es constante y está situada a 682 m, aproximadamente.

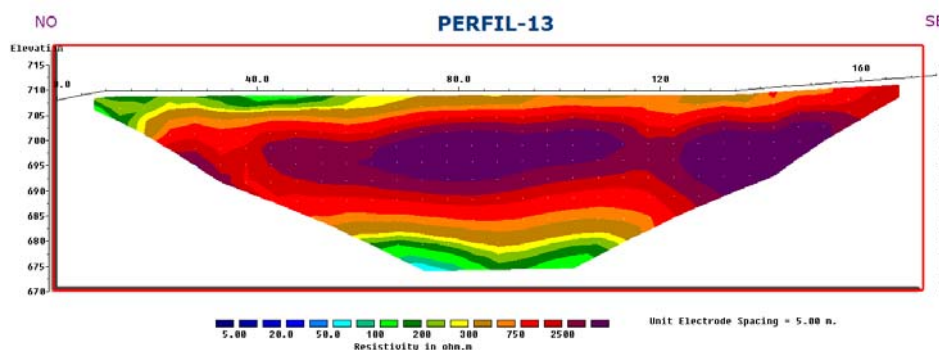


Fig. 4. 29. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 13 de la segunda campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 31.

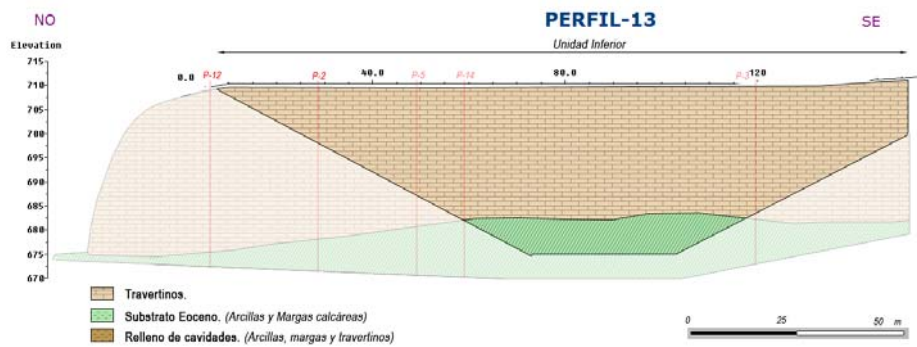


Fig. 4. 30. Interpretación geológica del perfil 13.

El perfil 14 (Figs. 4. 31 y 4. 32) es complementario a los perfiles 2 y 3 de la primera campaña. En él se obtiene un perfil similar a los obtenidos en los de la primera campaña pero con más resolución, lo que ha permitido diferenciar mejor las variaciones de la cota del muro de la Unidad Inferior en su sector central. Dicha cota, con esta resolución, varía entre 678 y 105 m, esta última en la zona Sur del perfil. La cota media es de  $690 \pm 8$  m. Exceptuando el sector central de la unidad, localizado entre los electrodos 65 y 115, la Unidad es bastante homogénea, y precisamente en esa zona se aprecia la existencia de una serie de discontinuidades que modifican el espesor de la unidad. Estas discontinuidades ya aparecían en la misma zona en el perfil 2 y menos claramente en el perfil 3 de la primera campaña.

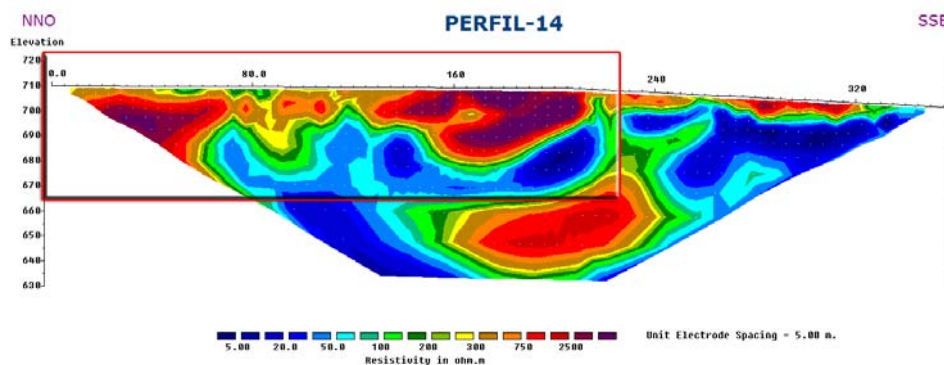


Fig. 4. 31. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 14 (2ª campaña). El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 32.

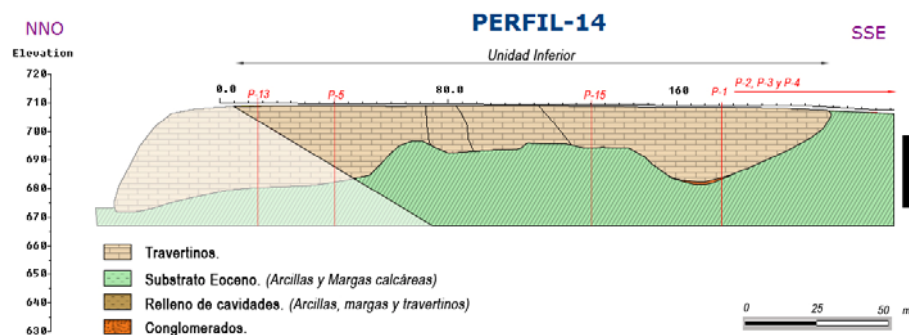


Fig. 4. 32. Interpretación geológica del perfil 14.

Conviene destacar también la existencia de un paquete de alta resistividad englobado en el sustrato margoso, el cual se identificó e interpretó en los perfiles de 2 y 3 de la primera campaña como materiales carbonáticos correspondientes a las alternancias entre margas y calizas que forman el sustrato y, al igual que lo observado en dichos perfiles, con buzamiento también hacia el NO.

El perfil 15 es análogo al nº 5 de la primera campaña, y representa por tanto un perfil longitudinal que atraviesa las Unidades Inferior e Intermedia de los travertinos, por lo que es muy interesante ya que permite estudiar la relación existente entre ambas (Figs. 4. 33 y 4. 34).

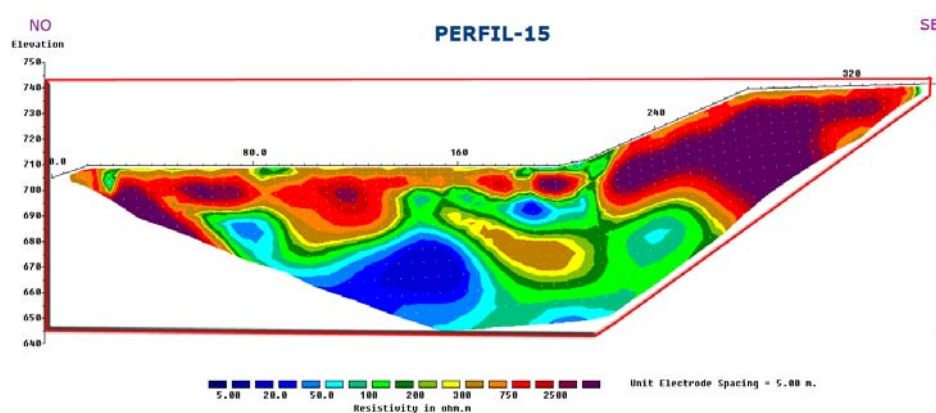


Fig. 4. 33. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 15 de la segunda campaña de tomografía eléctrica. El recuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig. 4. 34.

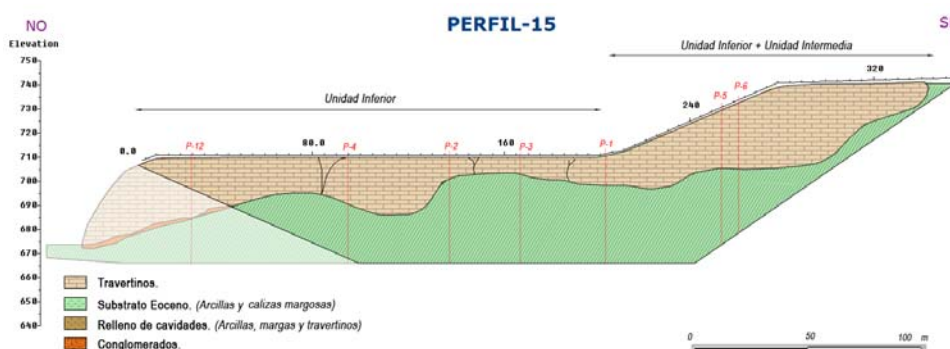


Fig. 4. 34. Interpretación geológica del perfil 15.

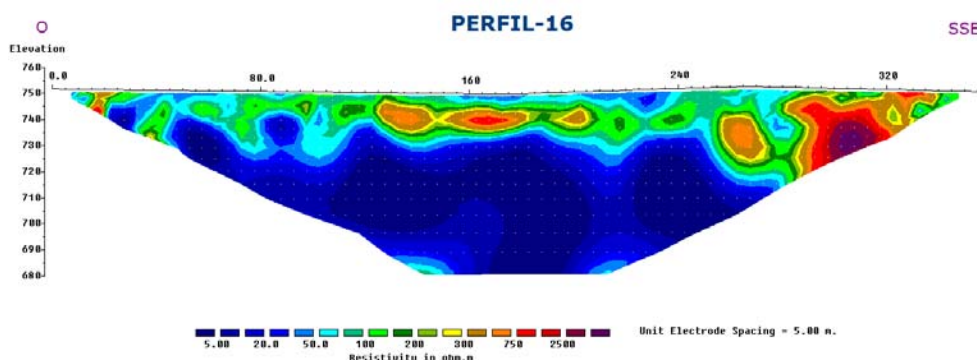
Este perfil se caracteriza por tener una orientación NO-SE, una longitud de 355 m y haber permitido una profundidad máxima de investigación de 75 m. La cota del muro es muy variable, debido fundamentalmente a las discontinuidades existentes en la Unidad y al paleorelieve aparente que aparece en el sector central de la Unidad Inferior. El valor medio de la cota es de  $693 \pm 8$  m, encontrándose una distribución bimodal de esta variable y, por lo tanto, dos valores medios: el primero de unos 680 m, correspondiente a los sectores NO y SE del perfil, y el segundo, de unos 700 m, que se encuentran en el sector central, entre los electrodos 140 y 210. En la Unidad Inferior pueden diferenciarse tres zonas: la primera, situada hacia el centro del perfil, entre los

metros 135 y 210, presenta el contraste de resistividades a una cota de 695 m.s.n.m., similar a la observada en el perfil 1 de la primera campaña, y donde los travertinos alcanzan un espesor de sólo unos 15 m. La segunda zona, situada más hacia el NO de la primera, entre los metros 80 y 135, la cota del contraste de resistividades se sitúa a 680 m.s.n.m., por lo que la potencia de travertinos aumenta hasta aproximadamente 30-40 m. En la tercera, situada más al NO de las dos anteriores, concretamente al inicio del perfil, la cota del contraste de resistividades se sitúa a una cota Intermedia entre las dos anteriores, lo que significa que el espesor de los travertinos alcanza unos 20 m, también Intermedia entre las de las otras dos zonas.

En la parte más superficial del perfil se observa la presencia de varias zonas en las que aparecen valores anómalos de resistividad, correspondientes con posibles oquedades y desarrollo de suelo. Se han detectado dos anomalías que corresponderían a sendas discontinuidades, situadas hacia los metros 85 y 220 del perfil.

La zona perteneciente a la Unidad Intermedia es muy homogénea y es donde aparecen los mayores valores de resistividad de toda la formación de travertinos de Alicún, lo que es debido a que en esta Unidad es frecuente la existencia de tobas calcáreas que tienen valores muy elevados de resistividad, siendo ésta una característica constante en todos los perfiles que atraviesan dicha unidad.

**El perfil 16**, orientado E-O (Fig. 4. 35), se ha realizado con la intención de comprobar si la Unidad Superior de la formación de travertinos se extendía lateralmente por debajo de la zona urbanizada del balneario. Como se puede comprobar, sólo se han medido valores elevados de resistividad hacia el SSE, zona en la que se pone en contacto, mediante una zona de falla normal, los materiales eocenos y las calizas jurásicas que forman el Cerro de la Raja. Dicha falla es la responsable de los 5 manantiales que forman el complejo termal de Alicún de las Torres.

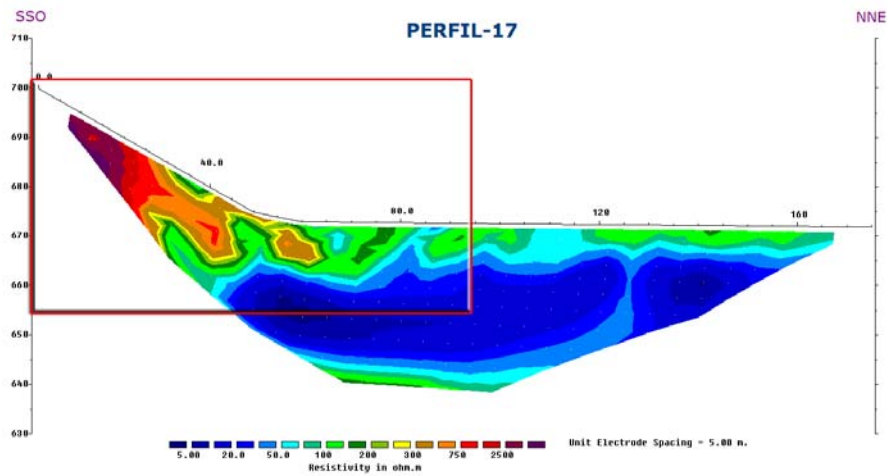


**Fig. 4. 35.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 16 de la segunda campaña de tomografía eléctrica.

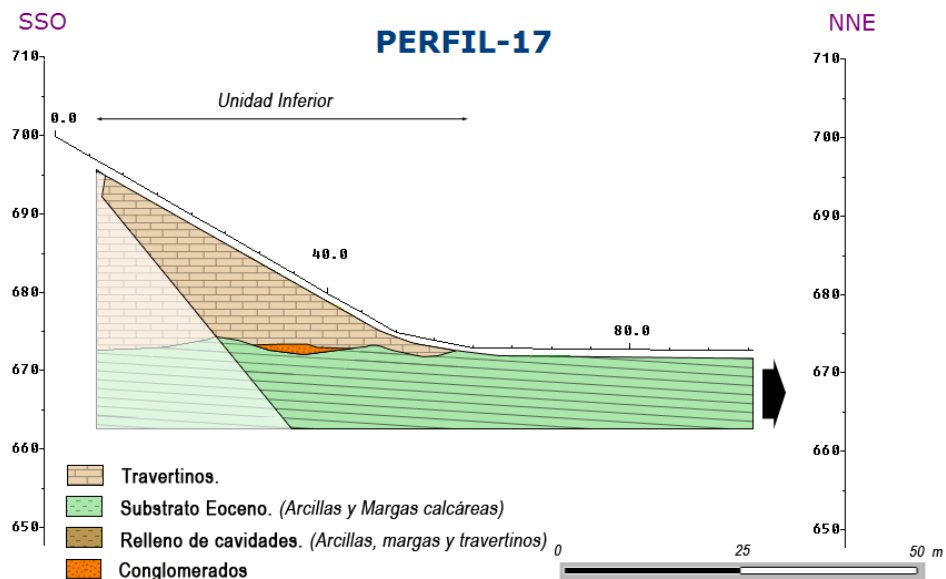
**El perfil 17**, con orientación NNE-SSO (Figs. 4. 36 y 4. 37), se ubicó en esta zona para localizar la extensión lateral hacia el N de la Unidad Inferior. Como se observa en dicho perfil, el contacto entre los travertinos y las margas eocenas es neto y se produce a partir del electrodo 60. Desde



esta zona hacia el final el muro de la Unidad de travertinos se sitúa aproximadamente sobre los 667 m.

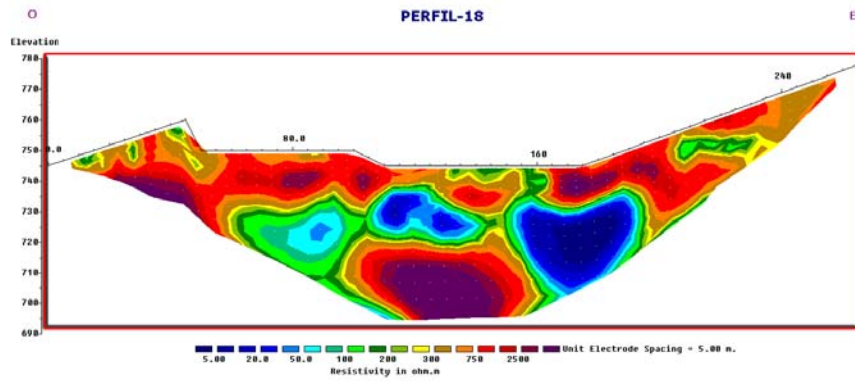


**Fig. 4. 36.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 17 de la segunda campaña de tomografía eléctrica. El cuadro en rojo es la parte interpretada en la Fig.. 38.

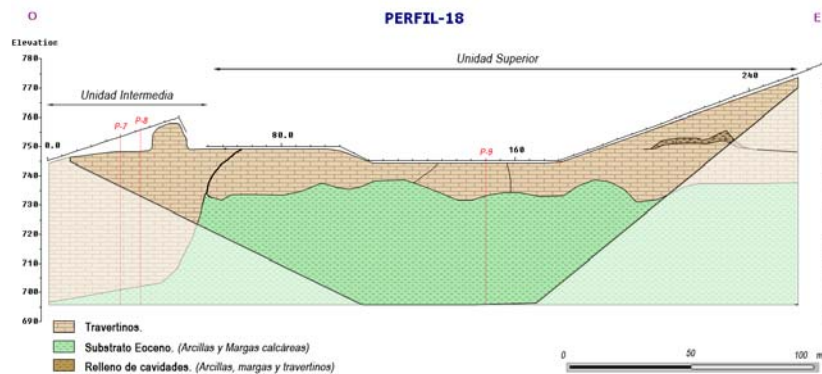


**Fig. 4. 37.** Interpretación geológica del perfil 17.

**El perfil 18** (Figs. 4. 38 y 4. 39) constituye el único que se consiguió realizar entre la Unidad Superior y la Intermedia. De esta manera se trató de conseguir una longitud mínima de un perfil que permitiera explicar la relación existente entre estas dos unidades contiguas.



**Fig. 4. 38.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 18 de la segunda campaña de tomografía eléctrica.



**Fig. 4. 39.** Interpretación geológica del perfil 18.

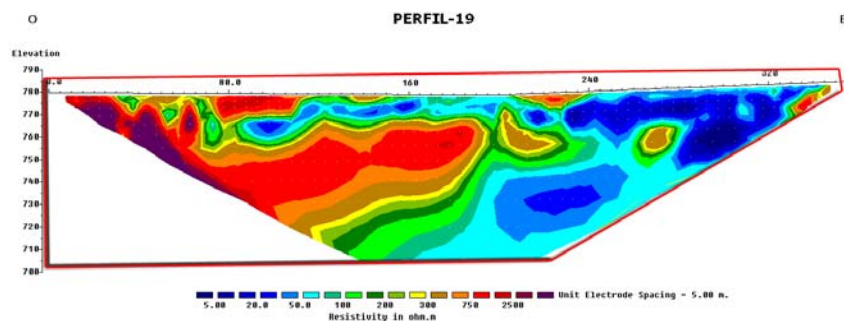
La orientación del perfil es básicamente E-O, tiene una longitud de 256 m, y permitió una profundidad máxima de investigación de 80 m. Los valores de resistividad son muy variables, de tal manera que desde el inicio del perfil hasta el electrodo 60 el perfil atraviesa travertinos pertenecientes a la Unidad Intermedia, donde no se puede apreciar el contacto entre esta Unidad y el zócalo eoceno. Desde este electrodo hasta el final del perfil, el contacto se mantiene constante a unos 730 m, cota que también se observó en el perfil 9. El espesor medio de la Unidad Intermedia de la formación de travertinos no se puede calcular debido a que no se ha detectado el contacto con los materiales margosos del substrato. Sin embargo, asumiendo como correctos los valores encontrados en los perfiles 5, 6, 7, 8 y 15, donde sí aparecía ese contacto entre los metros 675 y 685, se puede estimar que esta Unidad tiene un espesor máximo de 60 m. Para la Unidad Superior, y según la zona, el espesor varía entre un mínimo de 5 m, que se localiza en el sector central, y casi 45 m en el sector oriental.

La discontinuidad principal aparece alrededor del metro 50, y se corresponde con una discontinuidad vertical que marca el límite entre la Unidad Superior y la Intermedia, y otras 2 discontinuidades menores en los metros 160 y 190.

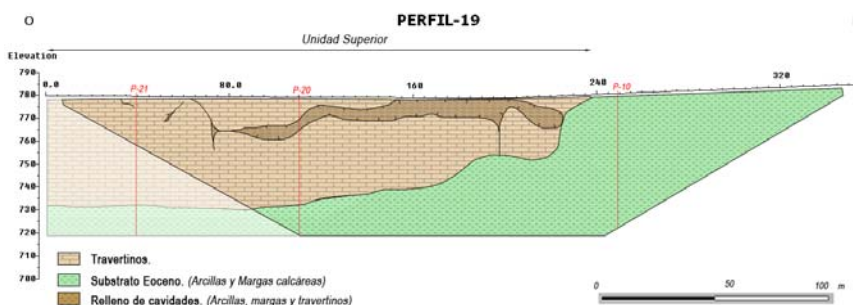


El **perfil 19**, orientado E-O (Figs. 4. 40 y 4. 41), es análogo a los perfiles 10 y 11 de la primera campaña. Representa un perfil longitudinal a la Unidad Superior de la formación de travertinos, la cual aparece en los primeros 200 m del perfil.

Al igual que en los perfiles 10 y 11, en esta Unidad aparece, ahora de manera más evidente, un nivel de aproximadamente 5 m con una resistividad mucho menor que la del paquete de travertinos y que representa las múltiples oquedades rellenas de material más conductor existentes en la parte superficial de la Unidad Superior y que tan sólo son visibles en el campo. El contacto inferior entre los materiales carbonáticos y los margosos del sustrato se sitúa a una cota bastante constante, a 720 m en la parte occidental, que se corresponde con el contacto inferior observado en los perfiles 9 y 18. Este valor aumenta hacia el E donde el travertino desaparece bajo los materiales cuaternarios.



**Fig. 4. 40.** Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 19 de la segunda campaña de tomografía eléctrica.



**Fig. 4. 41.** Interpretación geológica del perfil 19.

La anomalía principal del perfil se ha localizado cerca del metro 195, y corresponde con una discontinuidad vertical, a partir de la cual, hacia el Este, disminuye de forma sensible de espesor.

Los **perfiles 20 y 21** están orientados NE-SO y son los únicos que representan un corte transversal a la Unidad Superior de la formación de travertinos de manera completa, ya que el perfil 9 sólo atravesaba el muro de la misma. El perfil 20 (Figs. 4. 42 y 4. 43) es el perfil transversal localizado más próximo al manantial, mientras que el 21 (Figs. 4. 44 y 4. 45) es muy similar al primero pero en una zona más distal.

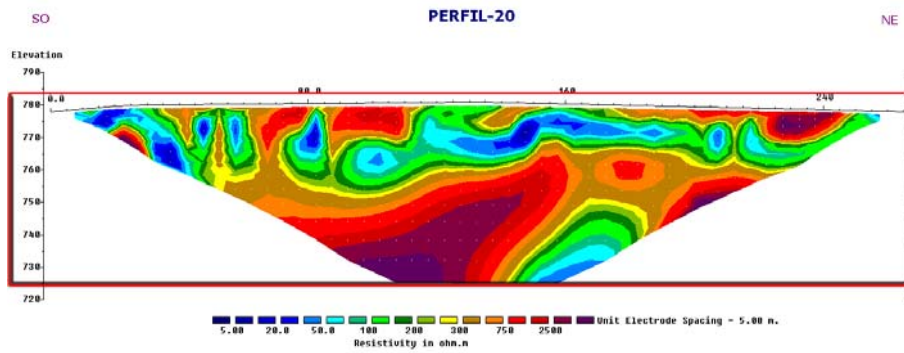


Fig. 4. 42. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 20 de la segunda campaña de tomografía eléctrica.

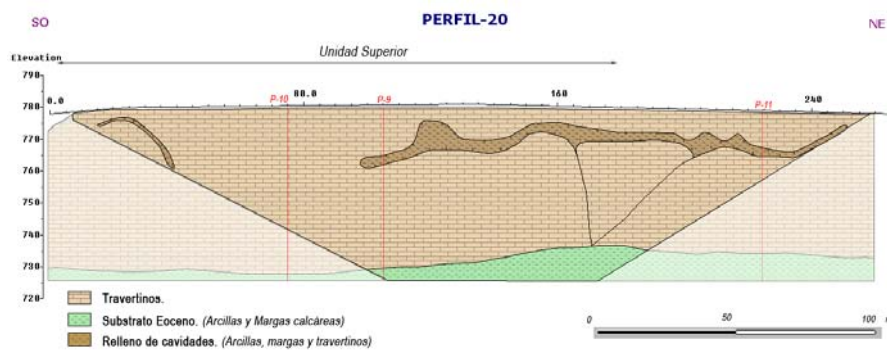


Fig. 4. 43. Interpretación geológica del perfil 20.

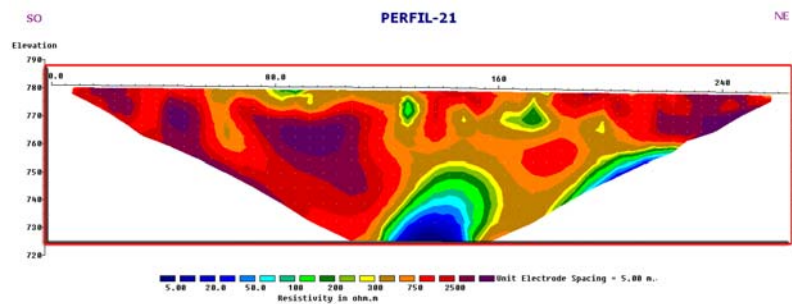


Fig. 4. 44. Distribución en profundidad de los valores de resistividad del perfil 21 de la segunda campaña de tomografía eléctrica.

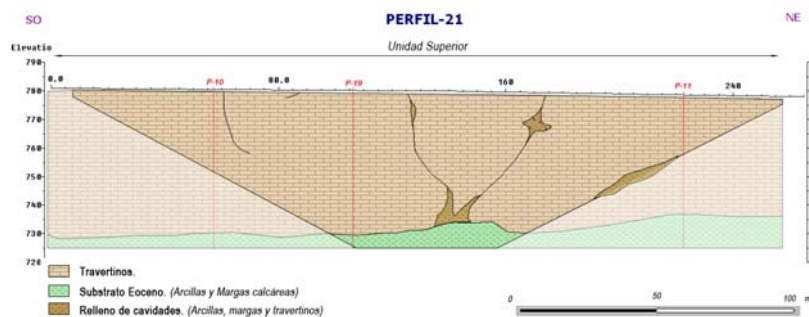


Fig. 4. 45. Interpretación geológica del perfil 21.

Ambos perfiles tienen una longitud de 256 m y su profundidad máxima de investigación fue de 80 m de profundidad, profundidad a la que el contacto entre los travertinos y los materiales menos

resistivos del sustrato varía entre los 715 y 750 m. La cota media a la que se sitúa dicho contacto es similar a la obtenida en los perfiles anteriores realizados sobre esta unidad, y varía alrededor de los 730 m. Por tanto, el espesor máximo de esta Unidad se puede estimar en 55 m, con un valor medio aproximado de 50 m. Al igual que en todos los perfiles que atravesaban el techo de esta unidad, en los primeros metros, entre 5 y 10 m, aparecen claramente varias discontinuidades subhorizontales que ponen en contacto los materiales carbonáticos altamente resistivos, con otros de carácter más conductivos y que se corresponden con las frecuentes cavidades existentes en los primeros metros de la Unidad Superior, las cuales están rellenas de arcillas y margas, fundamentalmente. Esta discontinuidad es evidente en el perfil 20 y se corresponde perfectamente con la encontrada en los perfiles 9, 10 y 11.

Las principales discontinuidades que afectan a los travertinos, aparte de las anteriormente mencionadas, están situadas, en el perfil 20, hacia los metros 60, con un buzamiento aparente hacia el SO, y hacia el metro 100, con buzamiento vertical. En el perfil 21, las anomalías se localizan hacia los metros 130 y 170. En el último perfil, dentro del paquete resistivo perteneciente a los travertinos, se localiza una zona con morfología circular con valores de resistividad entre 200 y 300 ohm·m, que podría interpretarse como una cavidad rellena de material más conductor.

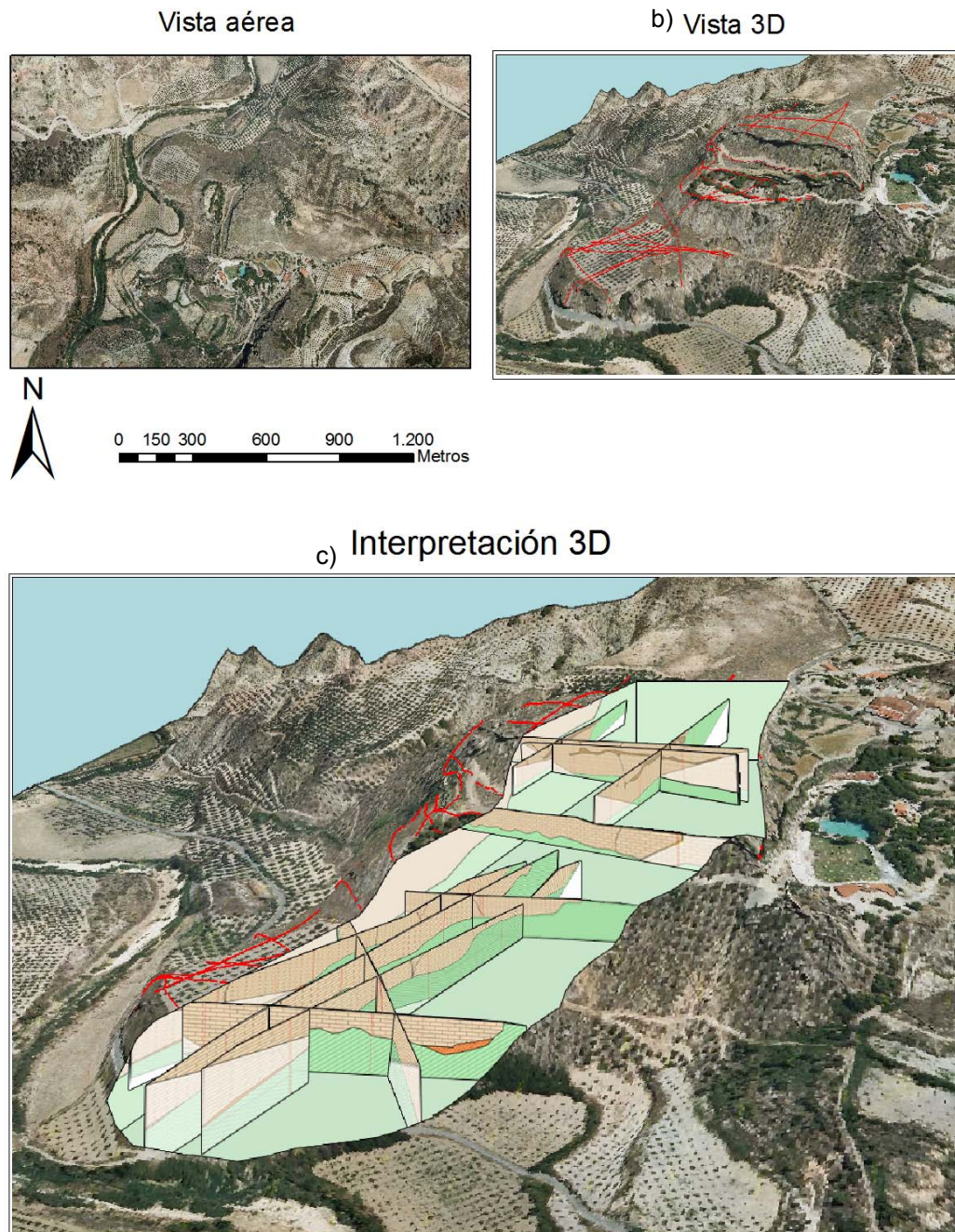
Tras la interpretación individual de los perfiles realizados en las dos campañas de investigación, se ha realizado un esquema tridimensional de la interpretación de los principales perfiles (Fig. 4. 46).

#### **4. 3. 2. Interpretación de detalle**

Los perfiles 5, 6, 7, 8 y 15 tienen la particularidad de ser los únicos de las dos campañas que atraviesan las Unidades Inferior e Intermedia de la formación de travertinos, por lo que tienen el interés de permitir comprender la relación espacial entre dichas Unidades.

El contacto entre ambas Unidades es difícilmente identificable en los perfiles interpretados ya que el contraste de resistividades entre ellas es mucho menor que el existente entre los travertinos y el sustrato. Por ello, se ha procedido a reprocesar los perfiles mediante la modificación de la regleta de resistividades empleadas en cada zona. Esta regleta se adaptó exclusivamente a la zona del contacto en cada perfil, obteniéndose así una escala única para cada uno de ellos, la cual está adaptada a los valores de resistividad existentes en dichos contactos, y que permite destacar los contrastes existentes entre la Unidad Inferior y la Intermedia (Figs. 4. 47 a 4. 51)





**Fig. 4. 46.** a y b) Vistas aérea y tridimensional de la zona de travertinos. c) Interpretación en 3D de los perfiles de tomografía eléctrica geológicamente interpretados.

Para analizar el contacto entre las Unidades Intermedia e Inferior a lo largo del **perfil 5** se han analizado los valores de resistividad tal y como se midieron en el campo. Esto se ha realizado con el objetivo de ver qué valores de resistividad se concentraban en la zona del contacto (Fig. 4. 48). Realizada esta operación, se procedió a representar el perfil con una regleta de colores que variara en el rango de los valores deducidos. Así, las pequeñas variaciones de resistividad serían más evidentes y permitirían identificar el contacto entre ambas unidades aunque su contraste de resistividades no fuese muy elevado.

Tras realizar este reprocesado, en el perfil de la Fig. 4. 47 se observa que la cota del contacto varía entre los 710 y 725 metros, estando el mayor espesor (18m) de la Unidad Intermedia en la parte mas occidental del perfil, mientras que, hacia el E, el espesor se mantiene bastante constante, entre 10 y 15 m.

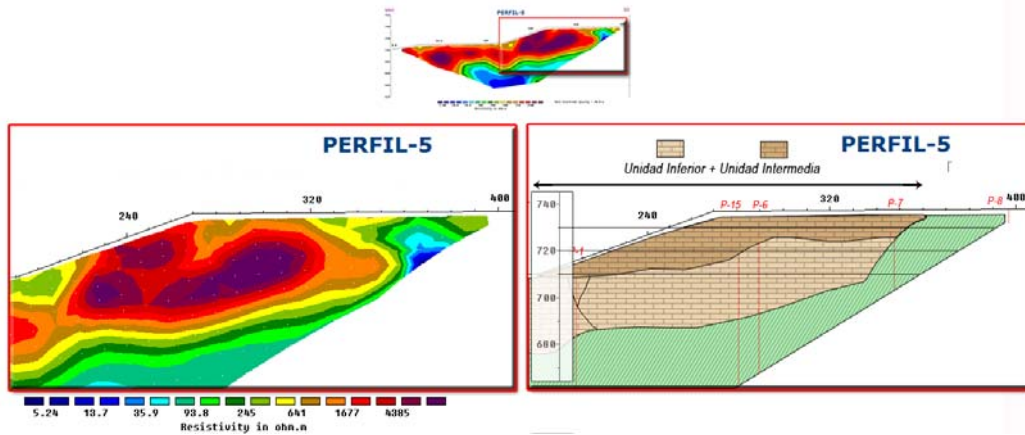


Fig. 4. 47. Interpretación geológica detallada del contacto entre las Unidades Intermedia e Inferior en el perfil 5.

A lo largo del **perfil 6** (Fig. 4. 48) se ha realizado un proceso similar al descrito para el perfil anterior, observándose la existencia de un paquete inferior, con resistividades por encima de los 2,500 ohm.m, así como el contacto entre las Unidades Intermedia e Inferior, que se sitúa, de manera bastante constante, sobre los 720-725 m, obteniéndose un espesor medio para la Unidad Intermedia comprendido entre 10 y 20 m.

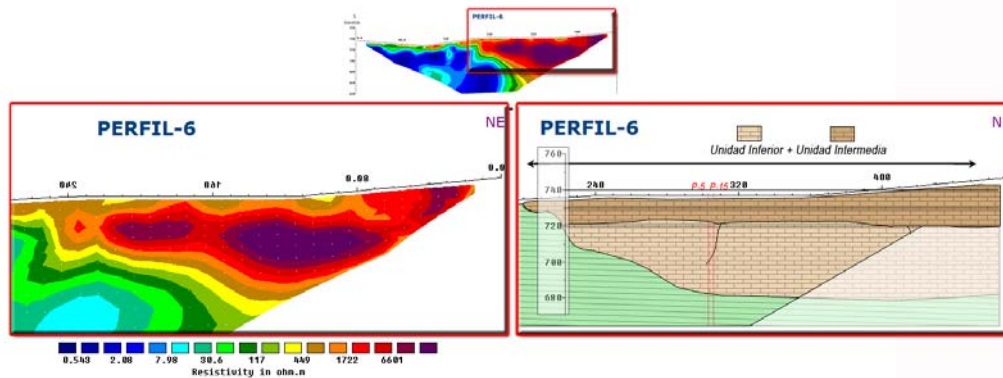


Fig. 4. 48. Interpretación geológica detallada del contacto entre la Unidad Intermedia e Inferior en el perfil 6.

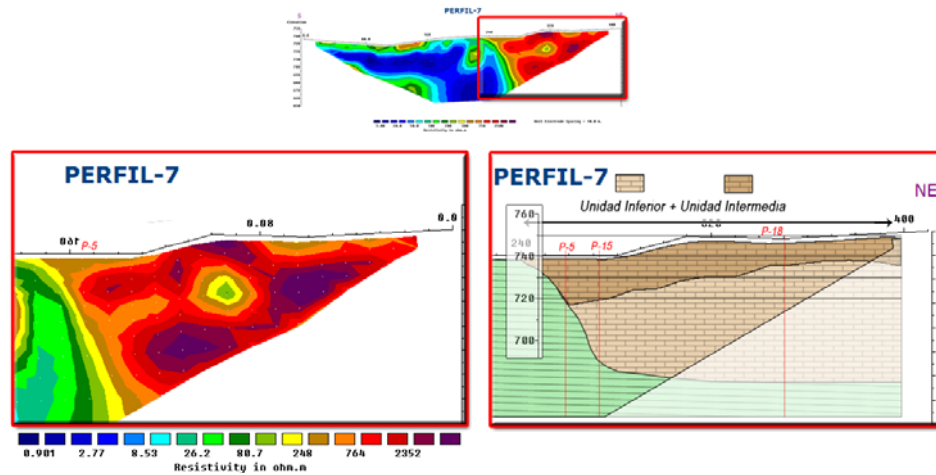


Fig. 4. 49. Interpretación geológica detallada del contacto entre la Unidad Intermedia e Inferior en el perfil 7.

Los **perfiles 7 y 8** se han analizado conjuntamente ya que tienen muchas analogías entre sí, por encontrarse muy próximos y tener una orientación similar. En el perfil 7 (Fig. 4. 49) se observa muy bien la discontinuidad subhorizontal que separa ambas Unidades, y que se ubica a una cota media de 730 m, variando entre 720 y 735 m. El espesor de la Unidad Intermedia en sendos perfiles varía entre 11 y 21 m, estos últimos alcanzados en la zona central del perfil 8 (Fig. 4. 50)

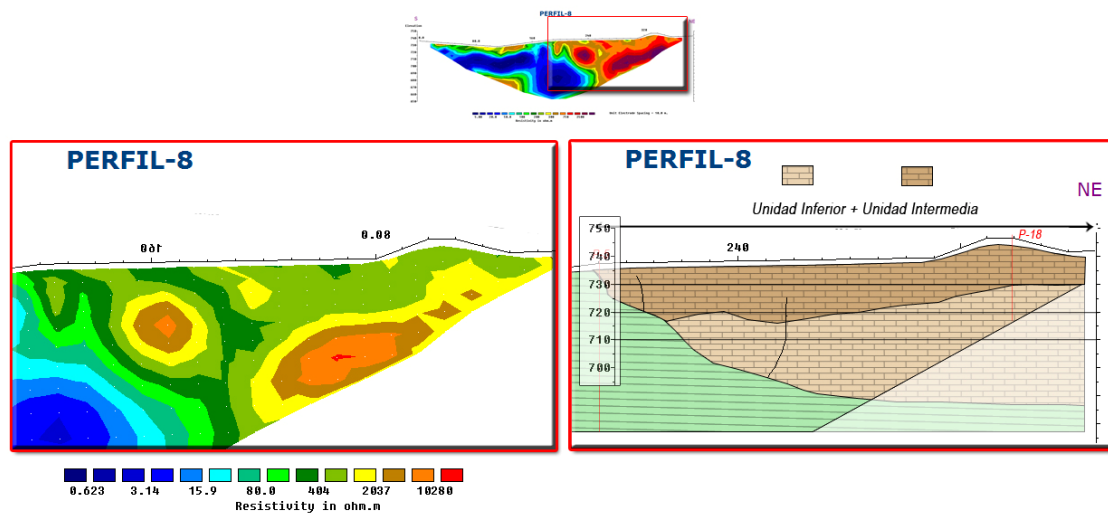


Fig. 4. 50. Interpretación geológica detallada del contacto entre la Unidad Intermedia e Inferior en el perfil 8.

El **perfil 15** tiene una orientación similar al 5 y atraviesa perpendicularmente las dos Unidades analizadas. Después de adaptar la regla de resistividades a los valores deseados, se observan claramente dos superficies de resistividades ligeramente diferentes, lo que permite delimitar el contacto entre ambas (Fig. 4. 51). En este perfil la cota del contacto entre ambas Unidades varía entre 710 y 735 m, y los espesores que se obtienen para la Unidad Intermedia son bastante constantes, alrededor de 10 m.



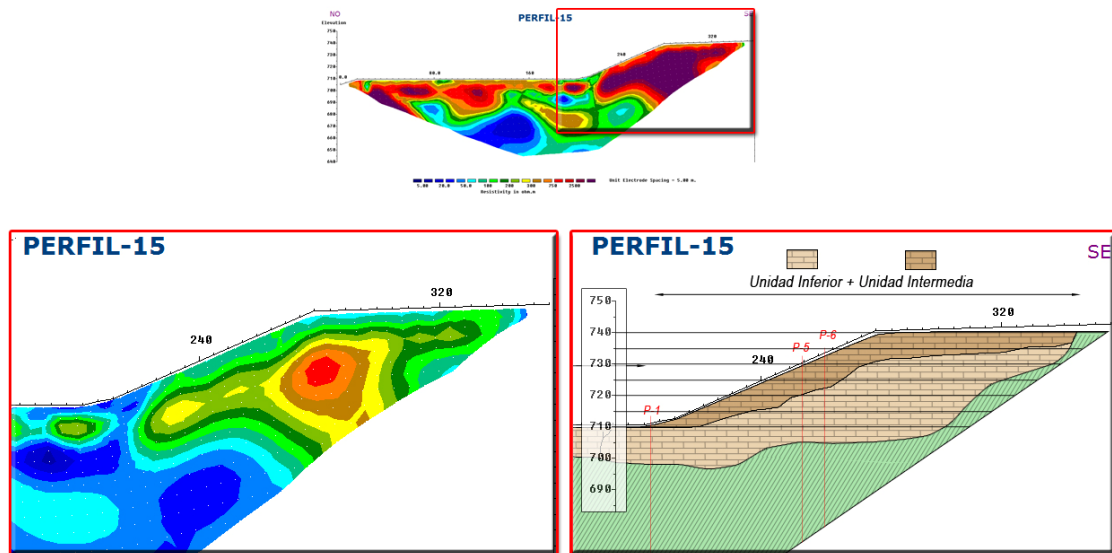


Fig. 4. 51. Interpretación geológica detallada del contacto entre la Unidad Intermedia e Inferior en el perfil 15.

#### 4. 3. 3. Análisis Geoestadístico

##### a. Análisis Geoestadístico General

##### - Análisis Descriptivo de los Datos

Al objeto de conseguir un modelo de continuidad espacial de los contactos de cada Unidad de travertinos, se ha realizado un análisis geoestadístico de la distribución de la variable en estudio. En una primera fase se ha procedido al análisis estadístico descriptivo de los datos derivados de la interpretación geológica de los 21 perfiles de tomografía eléctrica.

Los principales estadísticos descriptivos que permiten organizar, sintetizar y describir los resultados de la variación de la cota del contacto entre los travertinos y las margas finicretácicas se encuentran recogidos en la Tabla 4. 1. Con los mismos objetivos se han realizado también el histograma y los diagramas de cajas y bigotes para el conjunto de todos los datos (Figs. 4. 52 y 4. 53).

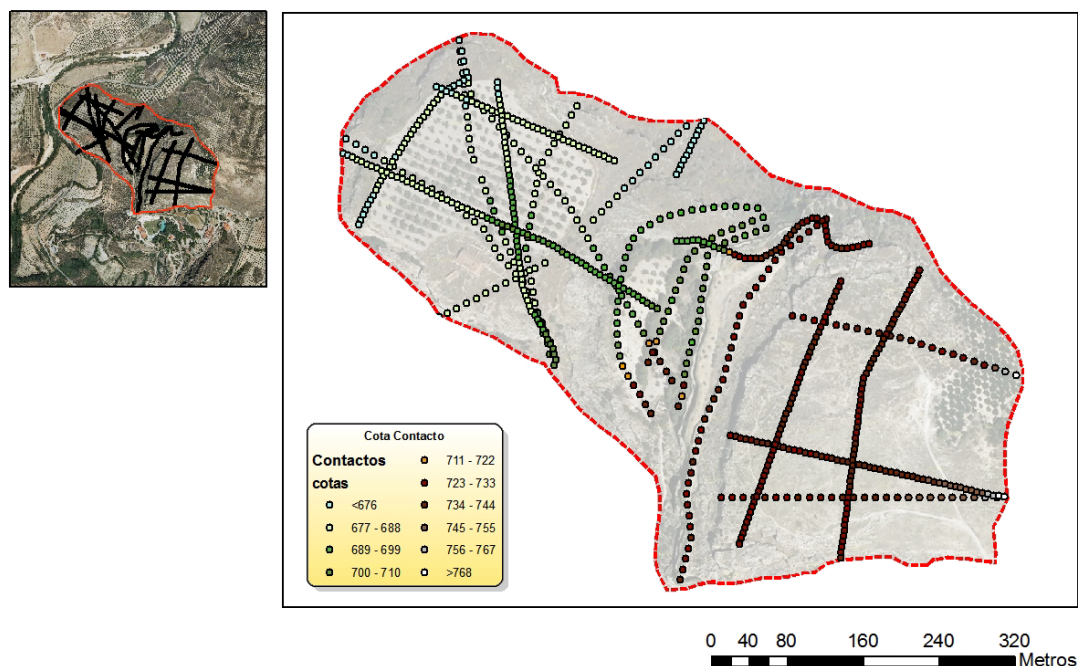
**Tabla 4. 1.** Resumen de los principales estadísticos descriptivos de la variable cota del contacto entre la formación de travertinos y las margas eocenas.

N	710
Media	706
Mediana	699
Desv. Típica.	25
Mínimo	665
Máximo	778

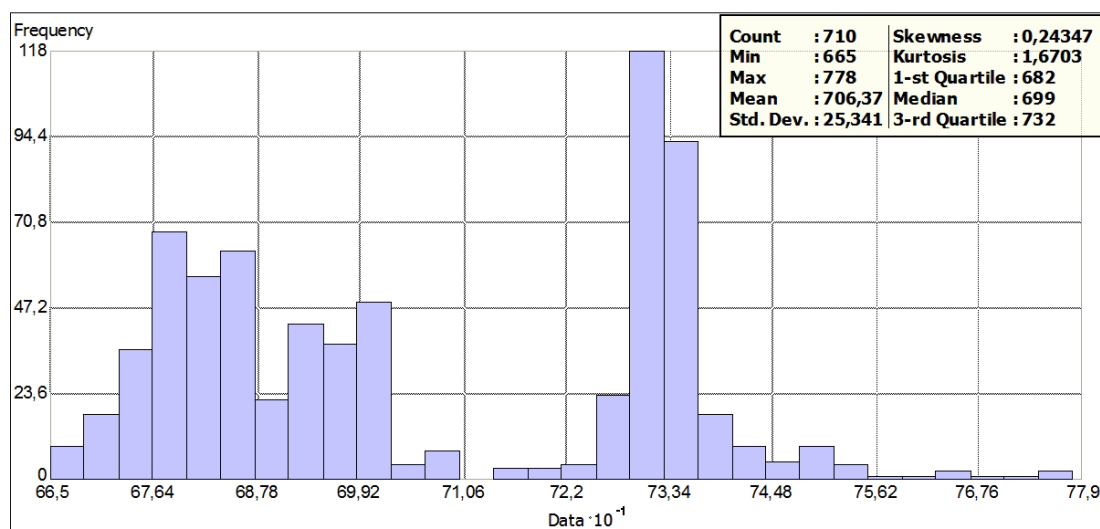
Como se desprende de la Tabla 4. 1, para el estudio geoestadístico se han usado un total de 710 datos procedentes de la interpretación geológica de los perfiles de tomografía eléctrica. En ellos, la cota del contacto varía entre 665 m y 778 m, con un valor medio de 710 m. De estos datos no se pueden extraer más conclusiones que las descritas, por lo que se ha procedido a elaborar el histograma representativo de la variable estudiada (Fig. 4. 52). En este histograma se muestra la distribución de la cota del contacto entre la formación de travertinos con las margas eocenas. En esta distribución, que es bimodal, la cota del contacto se agrupa principalmente en torno a 2 valores, 680 m y 730 m. Este dato continúa siendo insuficiente para entender la distribución real de ese valor, por lo que se ha procedido a analizar los valores que adquiere la cota del contacto en función de la Unidad de que se trate.

En la Fig. 4. 53 se representa un diagrama de cajas y bigotes en el que se observa la variabilidad de la cota del contacto entre los travertinos y el substrato en cada perfil. La línea Intermedia corresponde a la mediana, las superiores e inferiores a los respectivos cuartiles, el superior y el inferior, y los “bigotes” corresponden a los valores extremos de la serie de datos que se consideran normales, y que son los que, como máximo, se alejan del cuartil más próximo en 1.5 veces el recorrido intercuartílico.





## Histograma



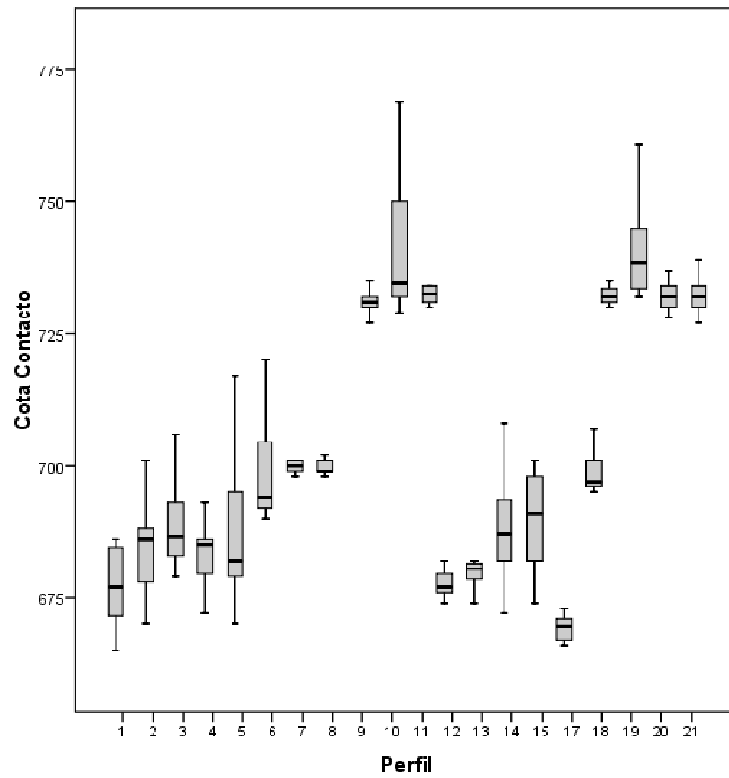
**Fig. 4. 52.** Localización de los datos utilizados, histograma y Tabla resumen de los principales estadísticos para todos los datos.

Este diagrama da una idea más concreta de los valores entre los que varía la variable estudiada. Así, se observa que en los perfiles 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15, 16 y 17 la cota del contacto se localiza entre 675 y 700 m, mientras que en el resto se localiza entre 710 y 750 m. Los primeros se corresponden con los perfiles que se localizan en las Unidades Inferior e Intermedia, mientras que el resto son los que se localizan en la Unidad Superior de la formación de travertinos.

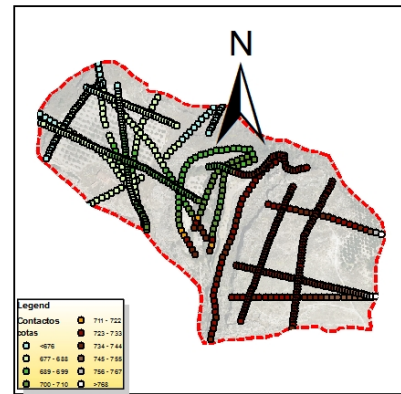
### *Análisis de Tendencia*

Además de este análisis descriptivo inicial, se realizó un análisis de tendencia con el fin de estudiar de manera gráfica cómo se distribuye espacialmente la cota del contacto (Fig. 4. 54). Mediante

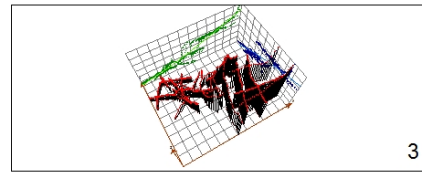
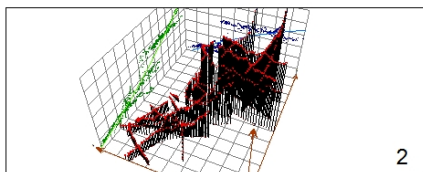
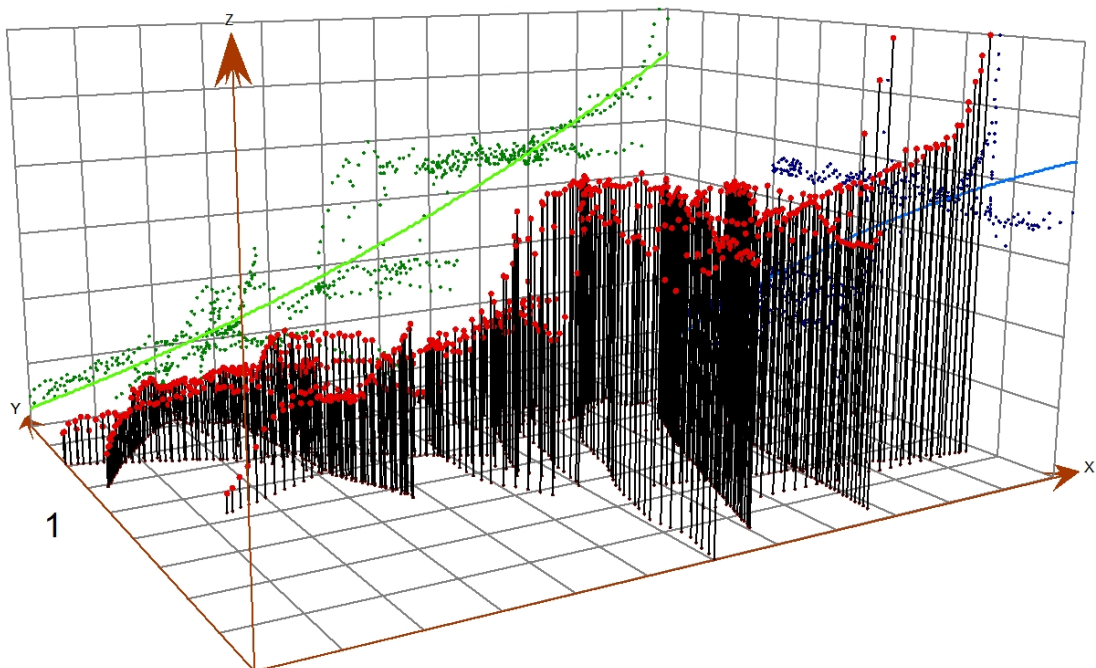
este análisis se ha podido definir una tendencia generalizada de distribución, en la que se observa que los valores de la cota aumentan progresivamente de O a E y de N a S.



**Fig. 4. 53.** Diagramas de caja para todos los perfiles analizados que representan como varía el contacto en cada uno de los perfiles.



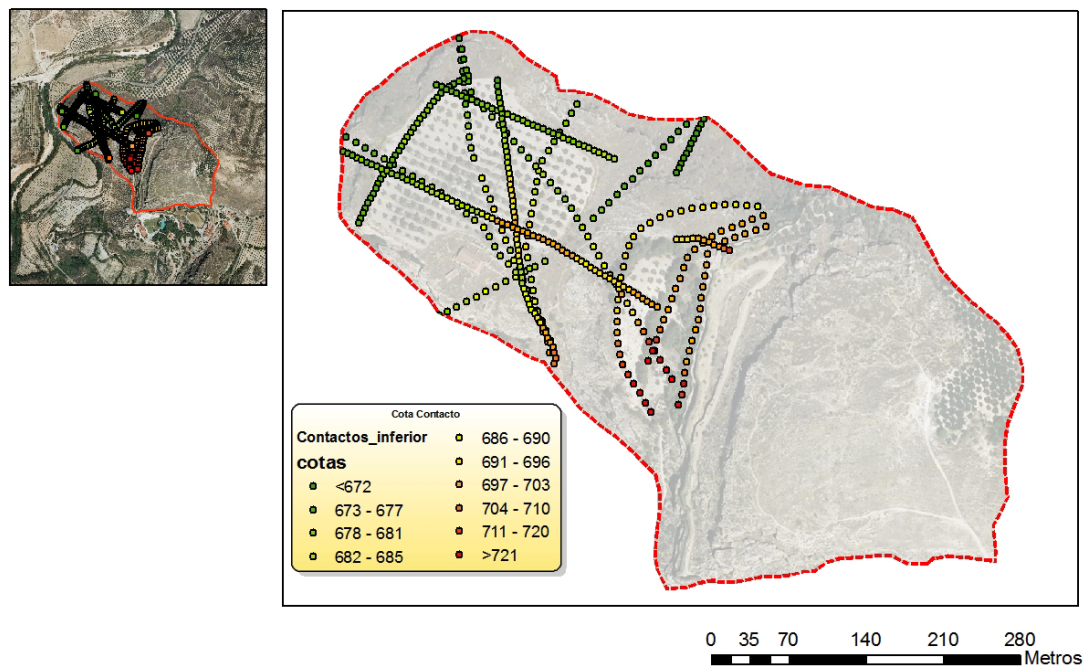
## Análisis de tendencia



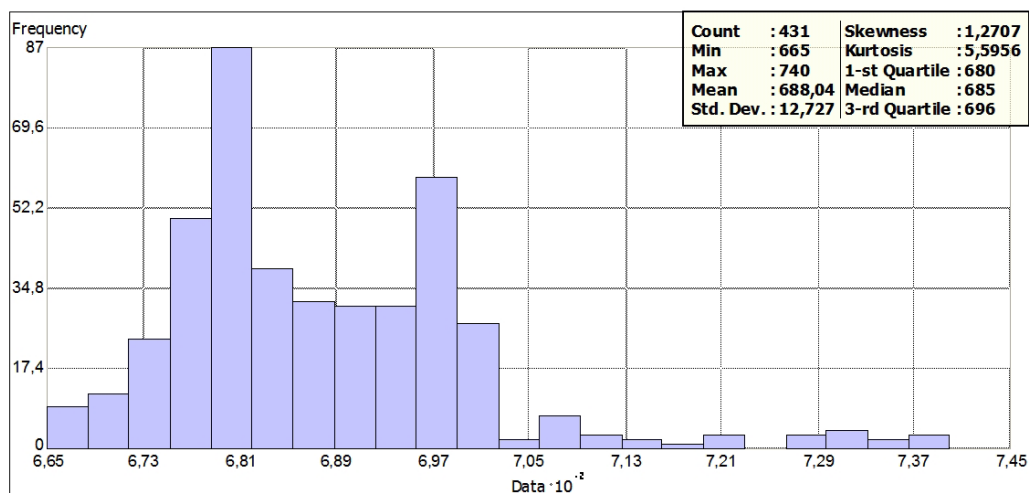
**Fig. 4. 54.** Análisis de tendencia en el que se representan los valores de la cota del contacto entre la formación de travertinos y las margas subyacentes finicretácicas, tanto en el espacio (en rojo), como proyectados en los planos E-O (en verde) y en el N-S (en azul). Se muestran 3 perspectivas diferentes. El Norte se corresponde con los valores crecientes de Y, y el Este con los valores crecientes de X.

Tanto el histograma, los diagramas de cajas y bigotes como el análisis de tendencia han permitido obtener una primera conclusión, y es que el conjunto de datos analizados se distribuyen en 2 poblaciones bien diferenciadas y que, por tanto, es preferible considerarlas separadamente. Para ello, se han independizado los datos procedentes de los perfiles situados sobre las Unidades

Inferior e Intermedia, de los ubicados sobre la Unidad Superior, y se han reinterpretado los diagramas obtenidos (Figs. 4. 55, 4. 56 y 4. 58)

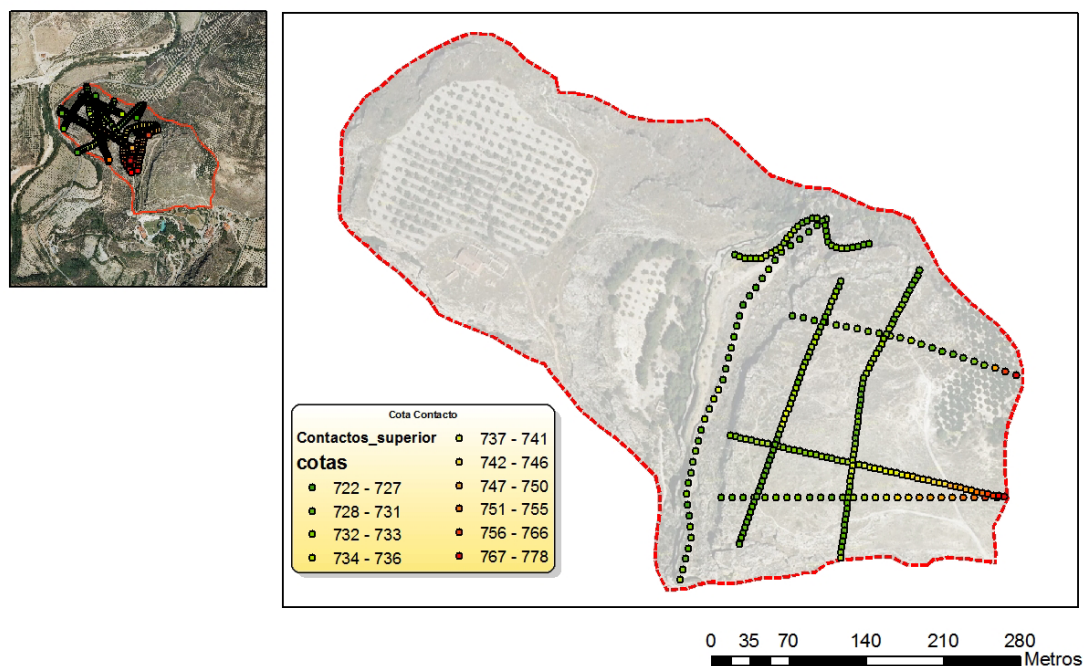


## Histograma

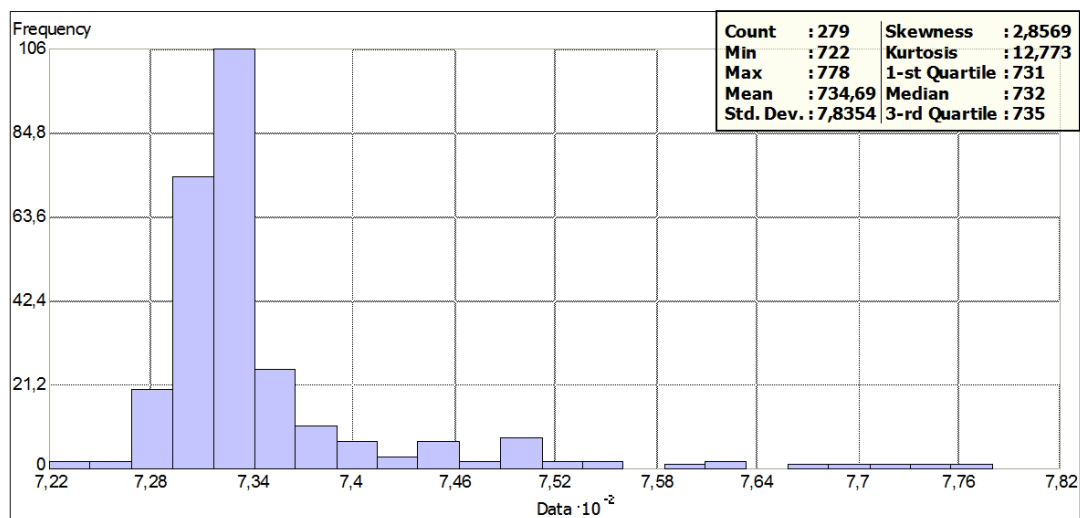


**Fig. 4. 55.** Localización de los datos correspondientes a los perfiles situados sobre las Unidades Inferior e Intermedia, histograma y Tabla resumen de los principales estadísticos.

Al analizar los datos de los perfiles situados sobre las Unidades Inferior e Intermedia se observa que la cota del contacto entre los travertinos de dichas Unidades y las margas subyacentes varía entre 665 y 740 m, y que la mayoría de los datos se distribuyen entre 680 y 696 m. En esta zona, la media del contacto está en  $688 \pm 12$  m.

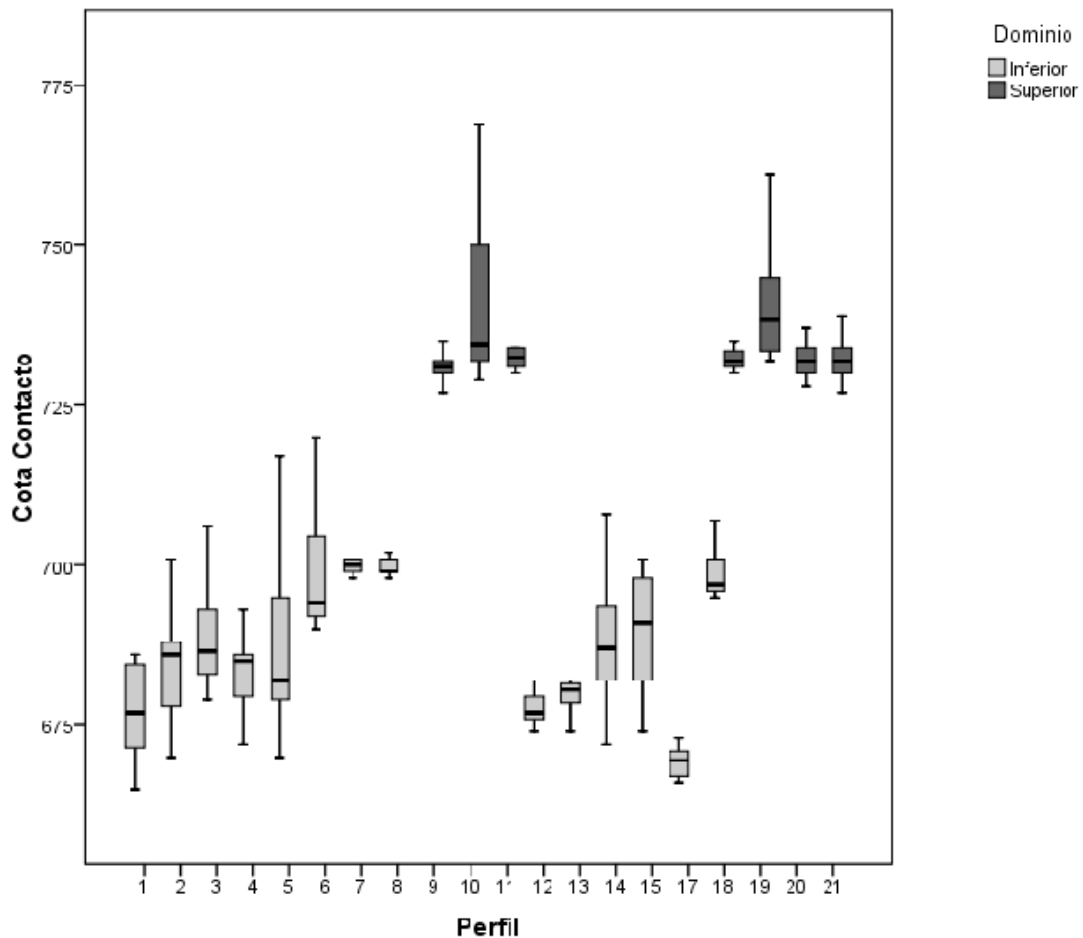


## Histograma



**Fig. 4. 56.** Localización de los datos correspondientes a los perfiles situados sobre la Unidad Superior, histograma y Tabla resumen de los principales estadísticos.

La cota del contacto para los perfiles situados en la Unidad Superior tiene una media de  $734 \pm 8$  m, alcanzando un valor máximo de 778 m y un mínimo de 722 m. De manera análoga a los datos del dominio inferior, se observa una asimetría positiva, en este caso más exagerada, la cual es debida a los valores altos que alcanza la cota del contacto en la zona oeste (valores en rojo en la Fig. 4. 56), pero al excluir estos casos, la mayoría de los datos se distribuyen en tan sólo 4 m; es decir, entre 731 y 735 m, lo que refleja que la cota del contacto entre esta Unidad Superior y las margas subyacentes se mantiene muy constante.



**Fig. 4. 57.** Diagramas de caja para todos los perfiles analizados, agrupando los datos en dos dominios: el Inferior, para aquellos pertenecientes a los perfiles situados sobre las Unidades Inferior e Intermedia, y el Superior, para los datos correspondientes a los perfiles situados sobre la Unidad Superior.

El diagrama de cajas y bigotes (Fig. 4. 57) corrobora lo descrito hasta el momento; es decir, existen dos poblaciones de datos según se analicen los perfiles correspondientes al dominio inferior o al superior. En el primer caso, la cota del contacto es siempre inferior a 720 m y generalmente a 700 m, mientras que en el dominio superior los valores de la cota del contacto oscilan entre 730 y 740 m.

#### - *Análisis de la continuidad espacial*

Tras estos dos primeros análisis, se realizó el análisis de la correlación espacial de los datos, para lo que se elaboró la nube semivariograma (Fig. 4. 58). En ella se representa el valor del semivariograma en el eje Y, frente a la distancia de cada pareja de datos, en el eje X.

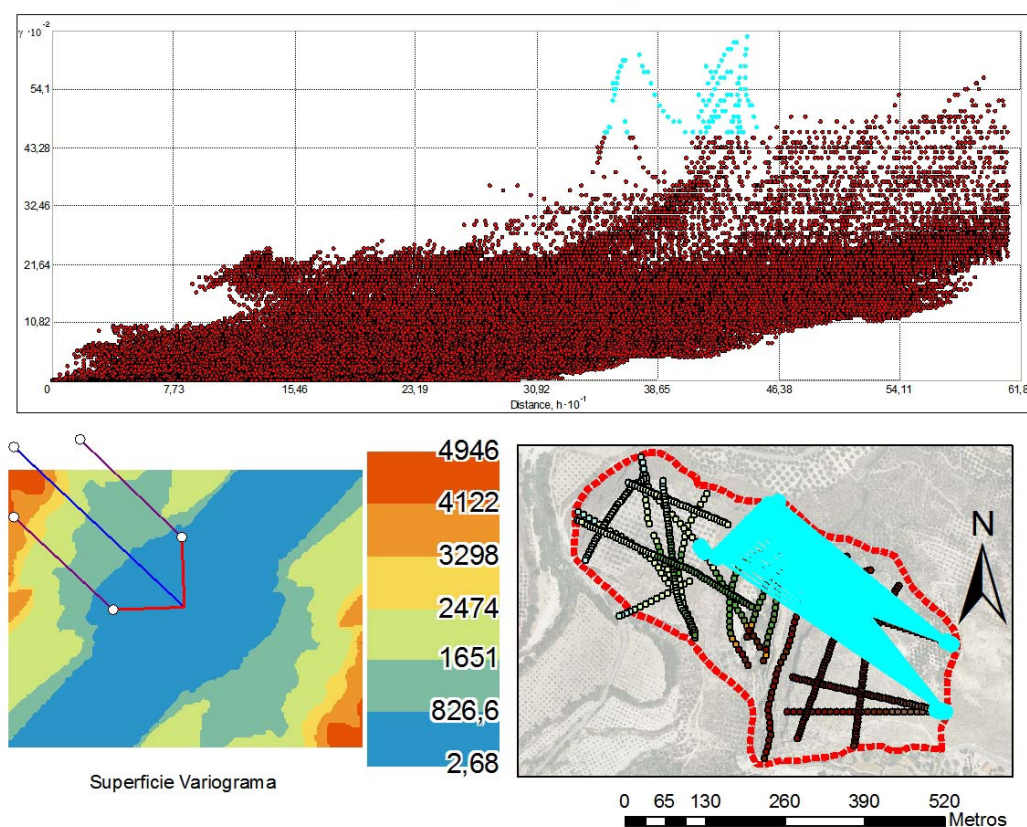
En este diagrama cada punto representa un par de valores, comprobándose que, en general, los valores más próximos entre sí (valores cercanos al 0 en el eje X) tienen valores más bajos en el variograma. Esta tendencia general tiene algunas excepciones, las cuales están representadas en azul en la Fig. 4. 58. Estos son los valores que, aún estando relativamente cercanos, tienen



valores elevados de semivariograma. Este comportamiento es típico de valores anómalos en la medida, a no ser que pueda explicarse de algún otro modo. En este caso, dichos puntos representan parejas de valores que, a pesar de encontrarse próximos entre sí, representan cotas pertenecientes a la Unidad Inferior y a la Superior en las cuales se alcanzan los valores topográficos más elevados.

También es de interés el estudio de la superficie semivariograma ya que, representando el valor del variograma con la dirección, se pueden obtener las direcciones de variación de las cotas principales, en este caso N125E. Esta dirección coincide con la que domina el desarrollo de las unidades de travertinos, y que es además la dirección en la que se observan las variaciones más pronunciadas en estos datos. En la dirección perpendicular, N35E, los valores de las cotas tienen mucha menor variación. Estas direcciones se corresponden con las de la tendencia analizada en la Fig. 4. 54.

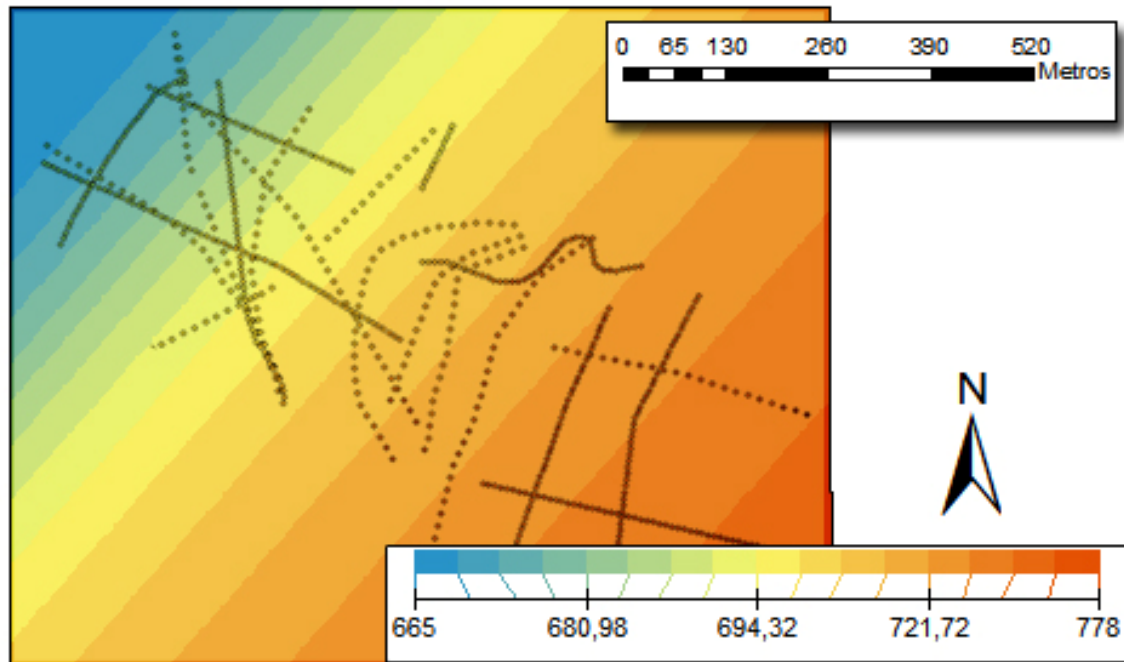
### Nube semivariograma



**Fig. 4. 58.** Nube y superficie semivariograma. En azul aparecen resaltados las parejas de valores con valores de semivariograma más altos.

Realizado el análisis estadístico y de correlación espacial de los datos, se puede proceder a estimar los datos mediante el “*krigeado*” seleccionado. De esta manera se obtiene un mapa de elevaciones de la cota del contacto estudiado. Como se describió en el apartado de metodología, el primer paso de esta etapa consiste en elaborar el semivariograma experimental en la dirección de anisotropía y en su perpendicular.

En la fase de descripción de los datos se identificó que los valores de la cota tienen una tendencia general a aumentar progresivamente desde el oeste al este y de norte a sur (ver Fig. 4. 54) Dicha tendencia puede ser representada matemáticamente mediante una fórmula, en este caso mediante un polinomio de primer orden, que además se representa gráficamente (Fig. 4. 59)



**Fig. 4. 59.** Representación gráfica de la tendencia general identificada en la variabilidad de la cota del contacto entre la formación de travertinos y las margas subyacentes finicretácicas.

Una vez identificada dicha tendencia y antes de modelizar los datos, se puede eliminar temporalmente de cada valor medido dicha tendencia y así poder realizar el análisis con los valores residuales de la variable solamente. De esta manera, se obtiene un modelo más fiable. Antes de realizar la estimación final, la tendencia es añadida de nuevo a los datos para obtener valores coherentes con la variable estudiada.

Después de eliminar de los datos la tendencia general identificada, se procedió a la elaboración de los semivariogramas experimentales en las direcciones de máxima y mínima variabilidad; es decir según N125 y 35 E, respectivamente. Además, se han elaborado múltiples modelos variando los principales parámetros del semivariograma, y se ha realizado la validación cruzada para cada uno de ellos. Tras realizar la comparación entre cada uno de los modelos se seleccionó un semivariograma teórico, de tipo esférico, cuya fórmula general [10] es:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C [(3/2) (h/a) - 1/2(h/a)^3] & h \leq a \\ C & h > a \end{cases} \quad [10]$$

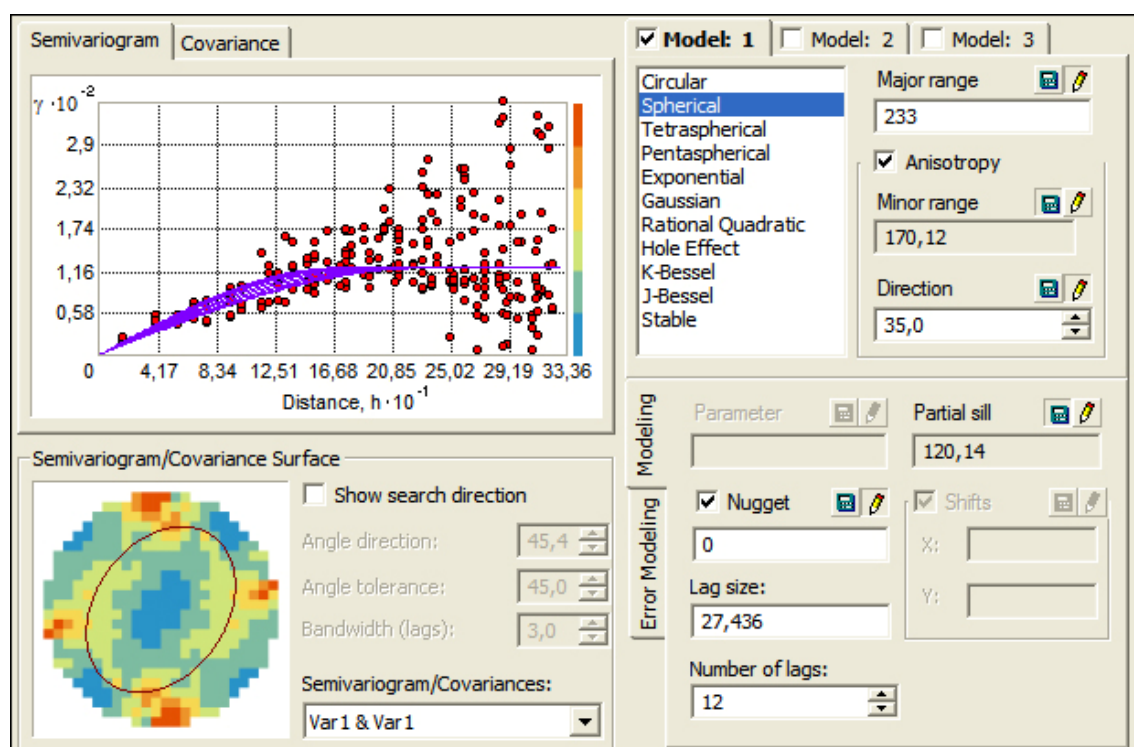
Donde: **C** y **a** representan la meseta y el alcance del semivariograma; **h** es la distancia de separación entre medidas (gap); y **γ(h)** es el valor del semivariograma.



Los parámetros seleccionados para construir el modelo semivariograma teórico se resumen en la Tabla 4. 2 y se representan en la Fig. 4. 60.

**Tabla 4. 2.** Resumen de los parámetros seleccionados para elaborar el modelo de semivariograma teórico.

	Parámetros
Tipo de modelo	<b>Esférico</b>
Alcance Mayor	233
Alcance Menor	170.12
Dirección	35
Meseta	120.14
Efecto Pepita	0
Tamaño del lag	27.44
Número de lags	12



**Fig. 4. 60.** Semivariograma experimental (puntos rojos), modelo teórico adaptado (líneas moradas), superficie semivariograma y parámetros del semivariograma.

Con estos parámetros, el semivariograma teórico seleccionado queda descrito mediante la expresión [11]:

$$\gamma(h) = 120.14 \text{ Spherical } (233, 170.12, 35, 0) \quad [11]$$

#### - Predicción espacial

Una vez seleccionado el modelo teórico que se adapta a los datos de este trabajo, se procedió a estimar la cota del contacto en aquellos puntos sin datos experimentales, obteniéndose así el modelo digital de elevaciones de la cota del contacto (Fig. 4. 61)

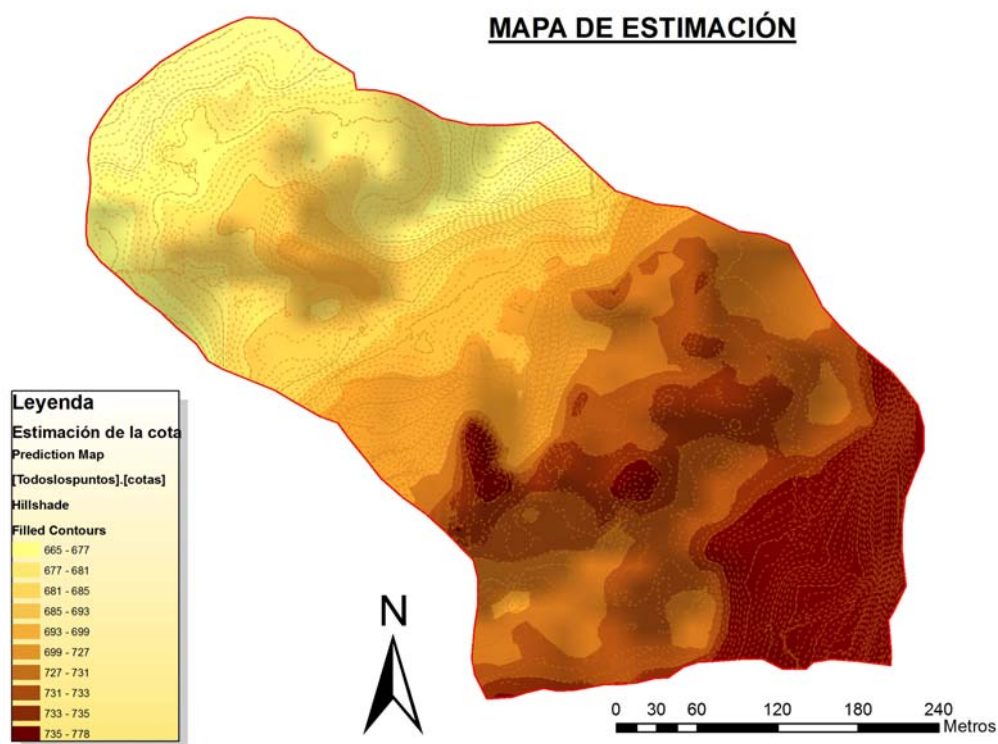
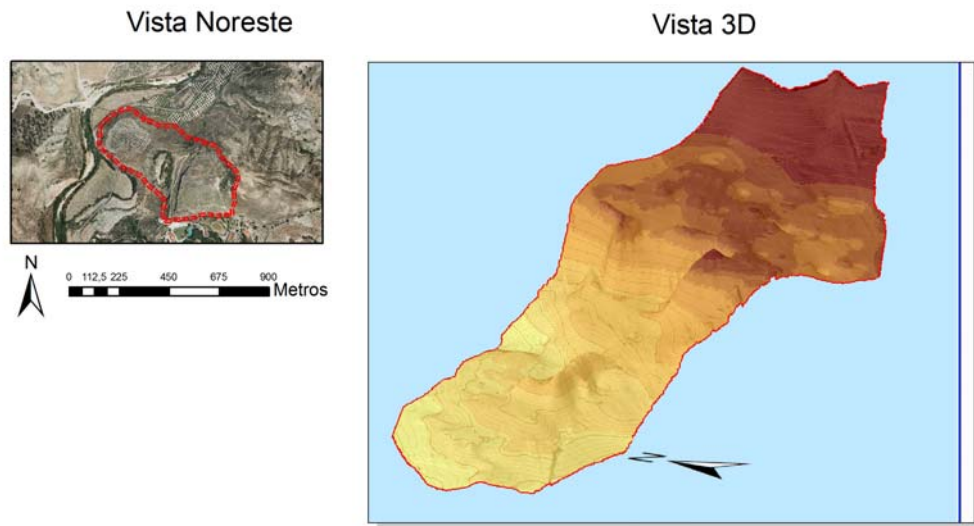


Fig. 4. 61. Panorámica en 3D y mapa de elevaciones de la cota del contacto.

#### - Validación del modelo

El último paso de la metodología propuesta consiste en validar el modelo elaborado, para lo que se ha usado el método de la validación cruzada, ya descrito en el apartado de metodología. Así, después de comparar los valores estimados con los reales se obtuvieron una serie de estadísticos

(Tablas 4.3 y 4.4) y gráficos (Fig. 4. 62) que permitieron evaluar la calidad de la predicción realizada.

**Tabla 4. 3.** Fórmulas de los principales estadísticos calculados en la validación cruzada

Error Medio	Error medio estandarizado
$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Z}(s_i) - z(s_i))}{n}$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Z}(s_i) - z(s_i)) / \hat{\sigma}(s_i)}{n}$
Raíz cuadrada del error cuadrático medio	Raíz cuadrada del error cuadrático medio estandarizado
$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Z}(s_i) - z(s_i))^2}{n}}$	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(\hat{Z}(s_i) - z(s_i)) / \hat{\sigma}(s_i)]^2}{n}}$
Error estándar medio estimado	
$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \hat{\sigma}(s_i)}{n}}$	Donde: Z(si) es el Valor Z(si) el valor observado σ(si) el error estándar en si

**Tabla 4. 4.** Principales estadísticos extraídos del análisis de la validación cruzada

Estadísticos	Valor
Error medio	4.84E <sup>-3</sup>
Error medio estandarizado	-6.2E <sup>-4</sup>
Raíz cuadrada del error cuadrático medio	1.87
Raíz cuadrada del error cuadrático medio estandarizado	0.88
Error estándar medio	2.36

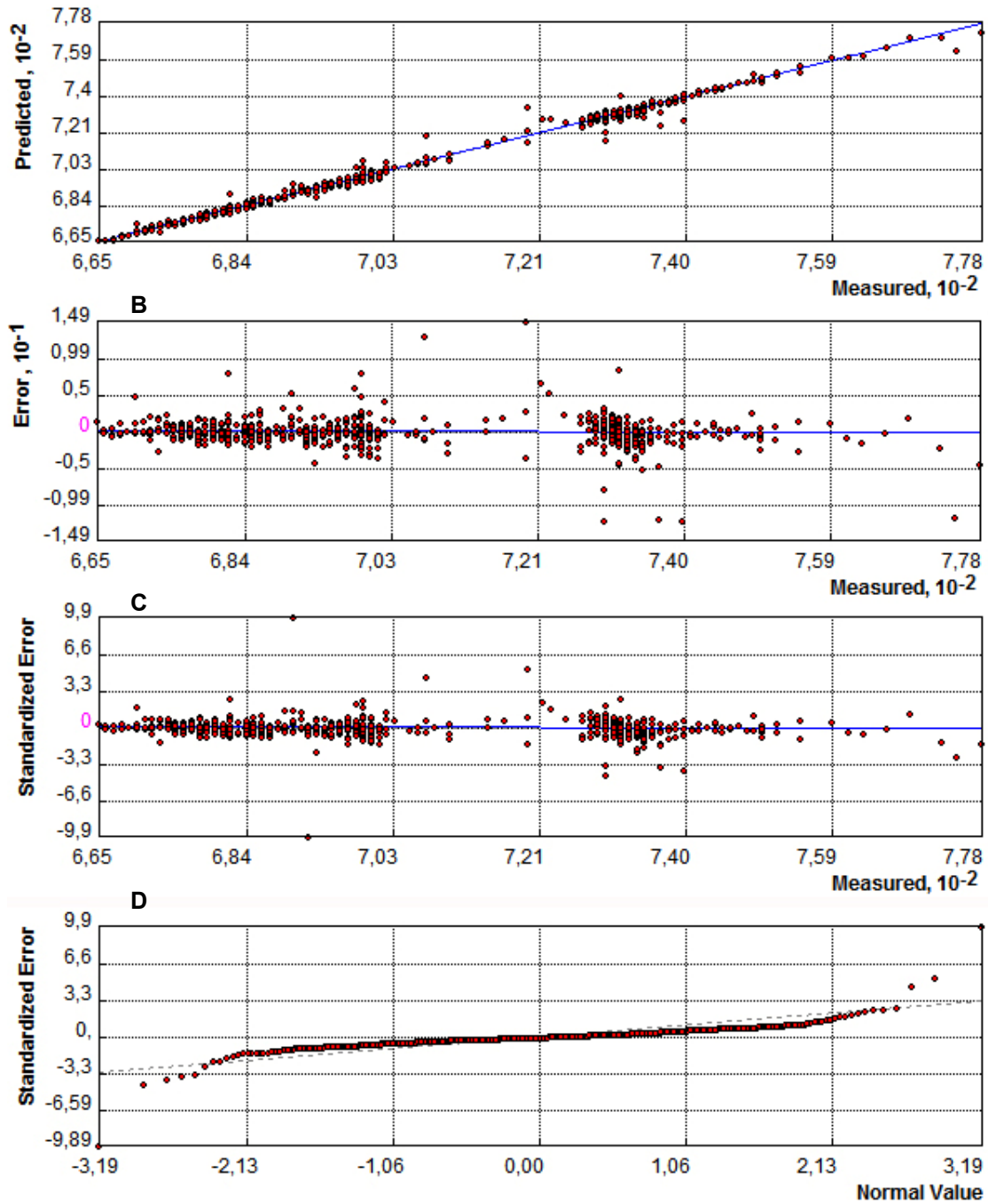
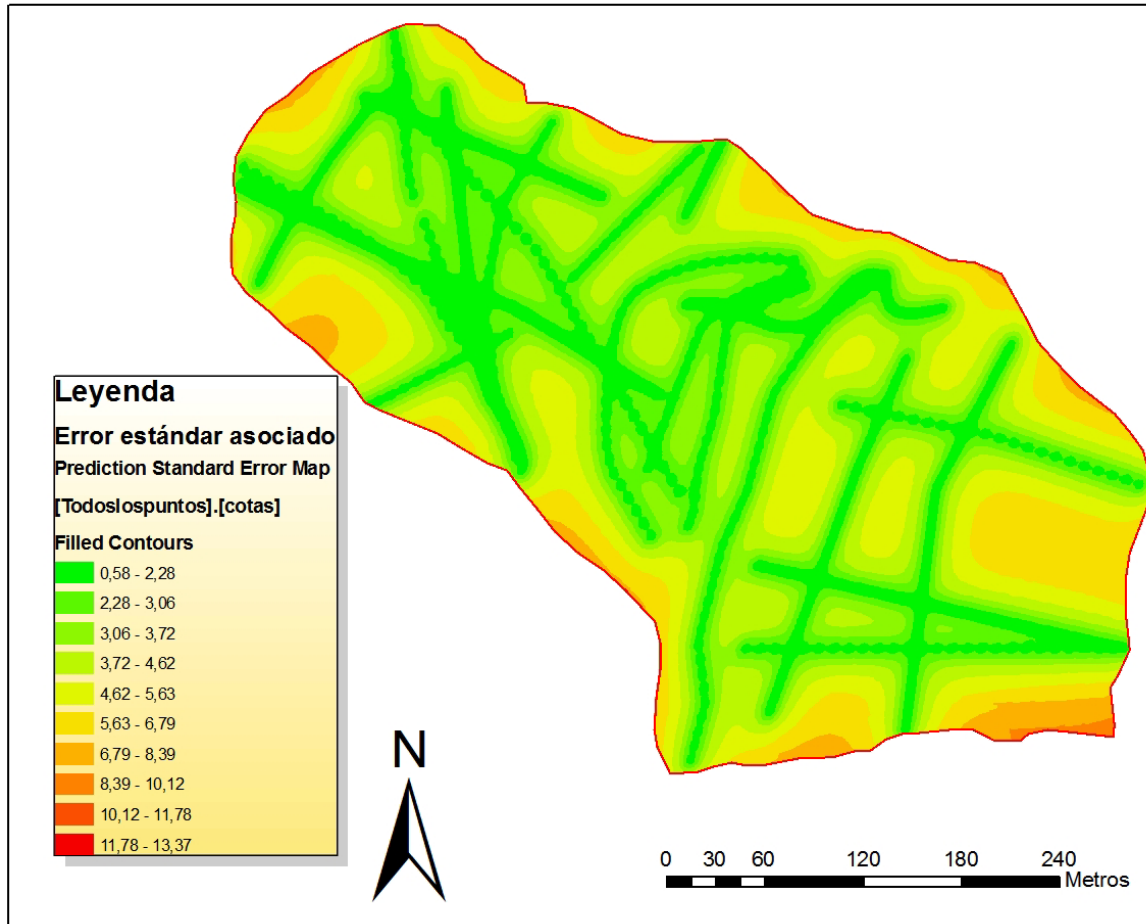


Fig. 4. 62. Gráficos obtenidos mediante el proceso de validación cruzada. A ) Valor estimado. B) Valor del error. C) Valor del error estandarizado. D) Gráfico de cuantiles del error.

Analizando los valores obtenidos en la validación cruzada se observa que tanto el error medio cometido como el estandarizado están muy cercanos a 0. También se observa en la Fig. 4. 62A, gráfico de valores estimados, que los puntos se distribuyen según una recta de pendiente próxima a la unidad, lo que significa que los valores estimados son muy aproximados a los medidos. Los mayores errores se producen entre los valores de 720 y 740 m, lo que es debido a que corresponden a la zona del substrato con mayor pendiente y, por lo tanto, donde los errores cometidos son mayores.

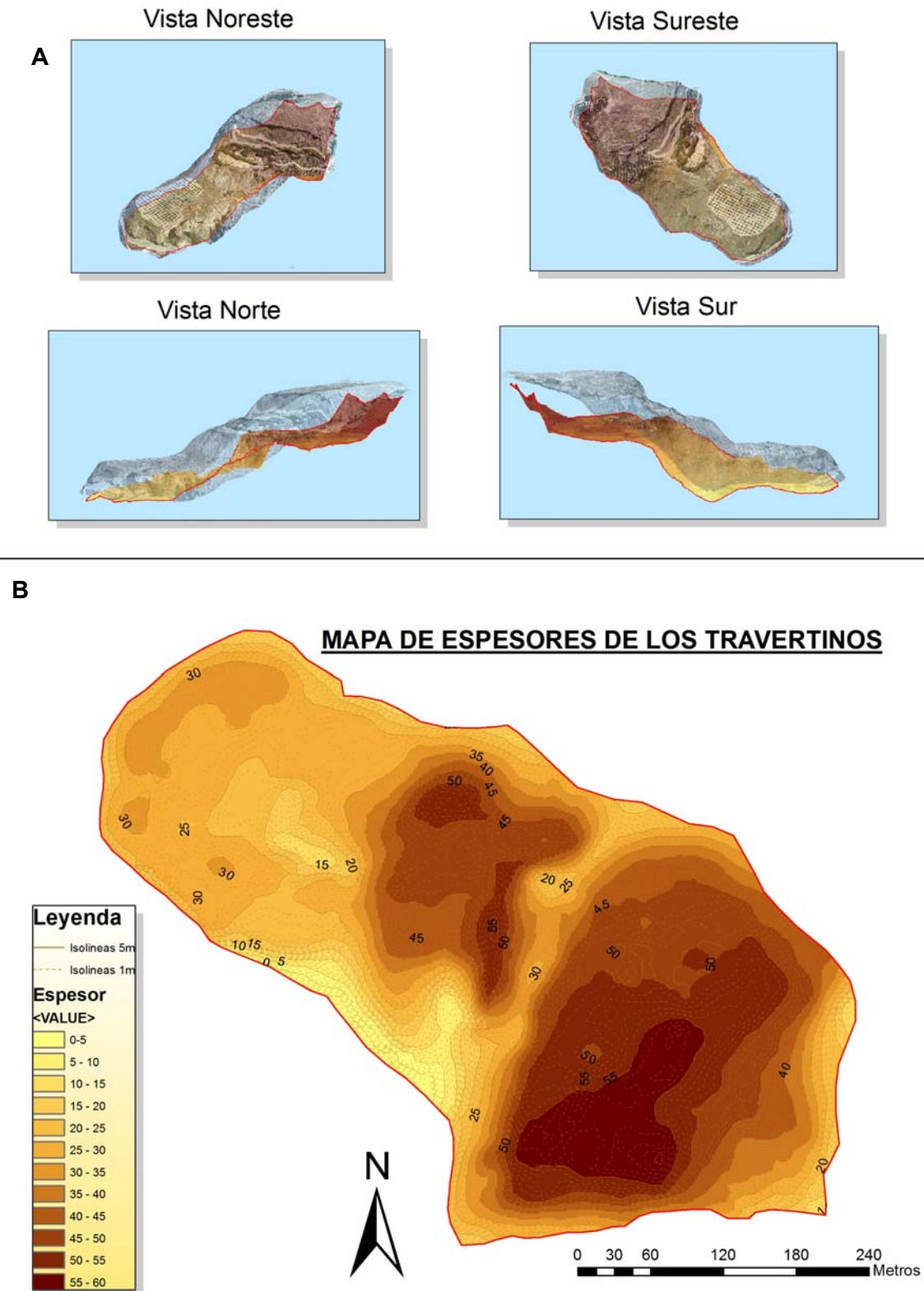
Una vez evaluado el modelo espacial elaborado, para realizar la interpolación de los datos se ha realizado un mapa del error estándar asociado a la estimación (Fig. 4. 63), el cual proporciona una idea de la incertidumbre local de la previsión realizada. En este mapa se observa que el error aumenta al alejarse de los puntos en los que no existen datos experimentales.



**Fig. 4. 63.** Mapa de evaluación del error estándar asociado al krigeado.

Una vez realizado el modelo de elevaciones de la cota del contacto estudiado, se procedió a realizar el mapa de isopacas de la formación problema (Fig. 4. 64)





**Fig. 4. 64.** a) Perspectivas en 3D del modelo digital de elevaciones y de la superficie topográfica, y b) mapa de isopacas de la formación de travertinos.

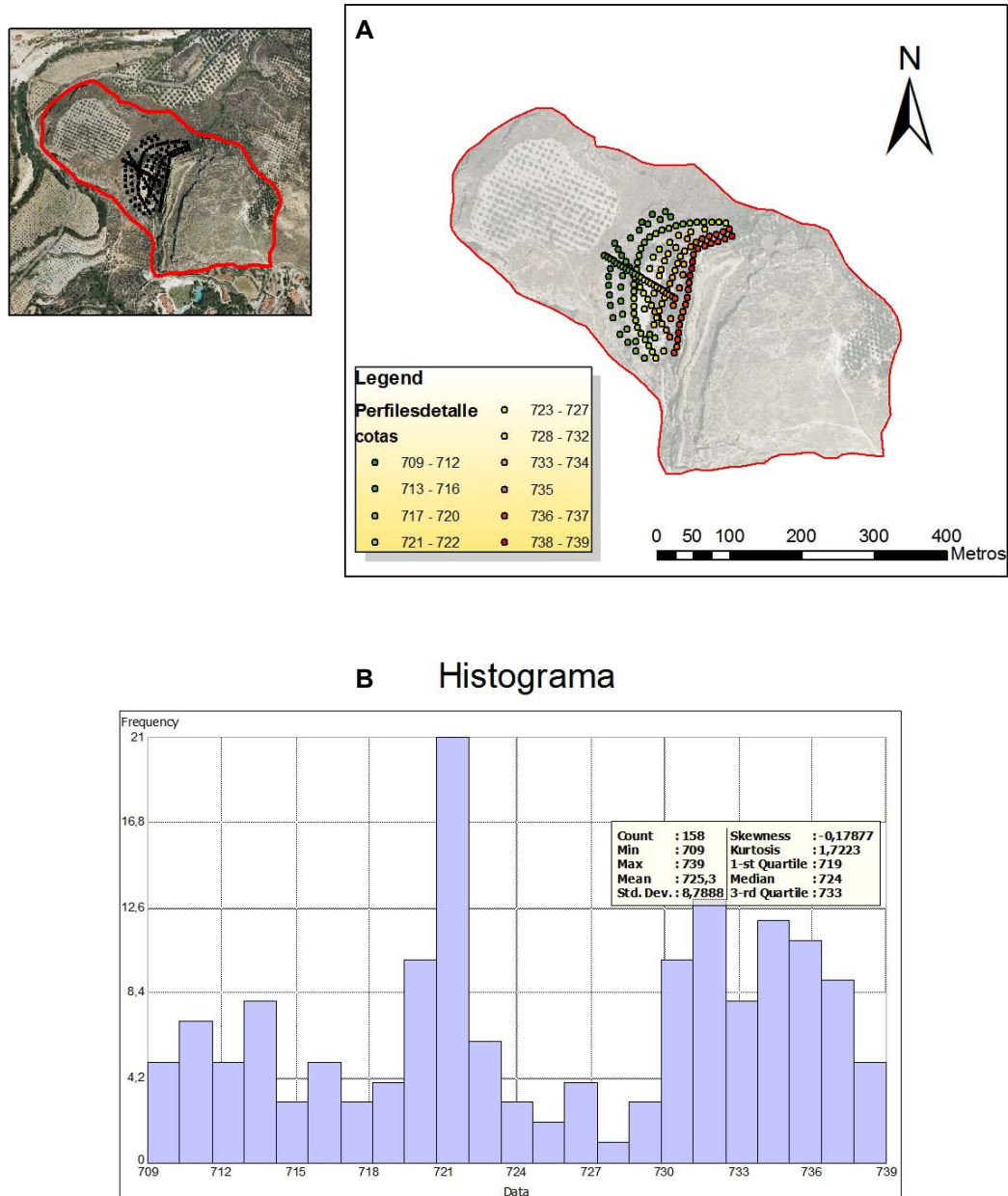
En el mapa de isopacas se observa que en la formación de travertinos existen dos zonas en las que se alcanzan los mayores espesores, aproximadamente 50 m, que se corresponden, por un lado, con la zona central de la formación, en la que coinciden las Unidades Inferior e Intermedia, y

por otro, con la zona de desarrollo de la Unidad Superior, que es la más potente de las 3 Unidades y con espesores que superan los 50 m.

*b. Análisis Geoestadístico de Detalle.*

*- Análisis descriptivo de los datos.*

Después de la elaboración del modelo digital de elevaciones, que representa el contacto entre los travertinos y las margas del substrato, y partiendo de los datos obtenidos en la etapa de interpretación de detalle de los perfiles 5, 6, 7, 8 y 15, se procedió, de manera análoga, a realizar la estimación de la superficie de la cota del contacto entre las Unidades Inferior e Intermedia con el fin de elaborar una superficie que refleje la morfología de dicho contacto. De esta forma se ha podido calcular el volumen de travertinos de cada Unidad independientemente. Para ello, se comenzó con la etapa estadístico-descriptiva que permitió analizar la distribución de los datos (Fig. 4. 65 a y b), así como la posible existencia de tendencias y valores anómalos.

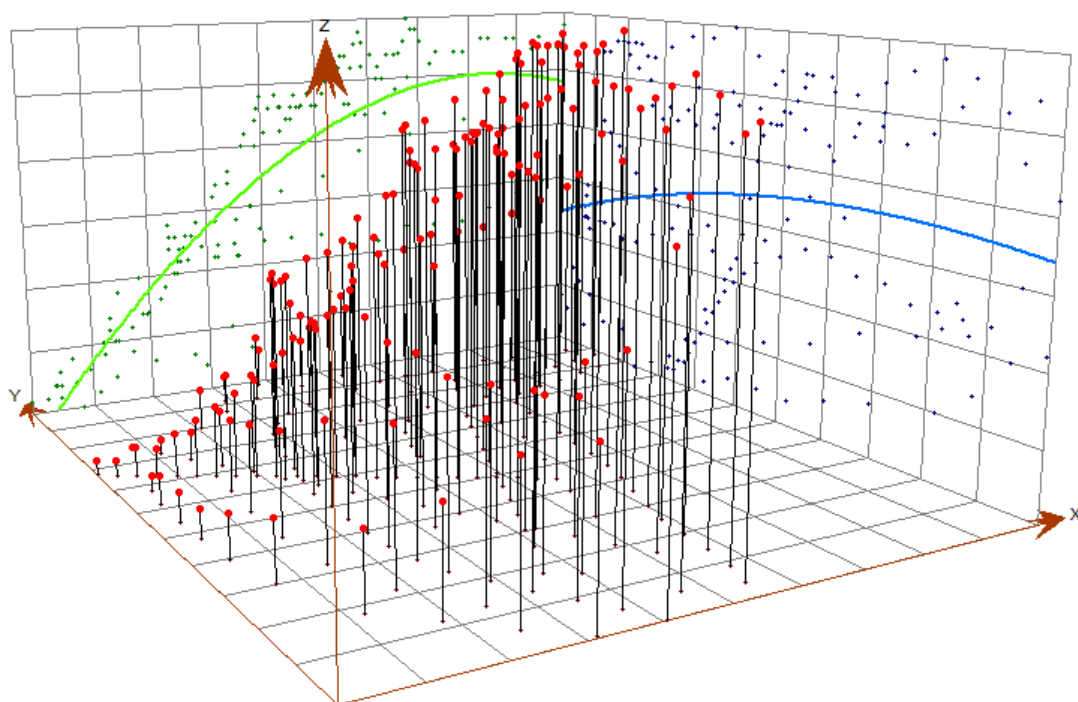


**Fig. 4. 65.** A) Localización de los datos utilizados; B) histograma y Tabla resumen de los principales estadísticos para los valores del contacto entre las Unidades Intermedia e Inferior.

A partir del histograma (ver Fig. 4. 65 B), que representa la distribución de los valores, así como del cuadro resumen con los principales estadísticos, se deduce que el valor medio de la cota del contacto es de aproximadamente 725 m y que los valores presentan una gran dispersión.

En el análisis de tendencia (Fig. 4. 66) se observa una variación continua de los valores hacia el E, mientras que en el plano N-S se mantienen bastante homogéneos. Esta tendencia general puede eliminarse del proceso de “*krigeado*”, al igual que se hizo al tratar el contacto entre los travertinos y los materiales finicretácicos subyacentes.





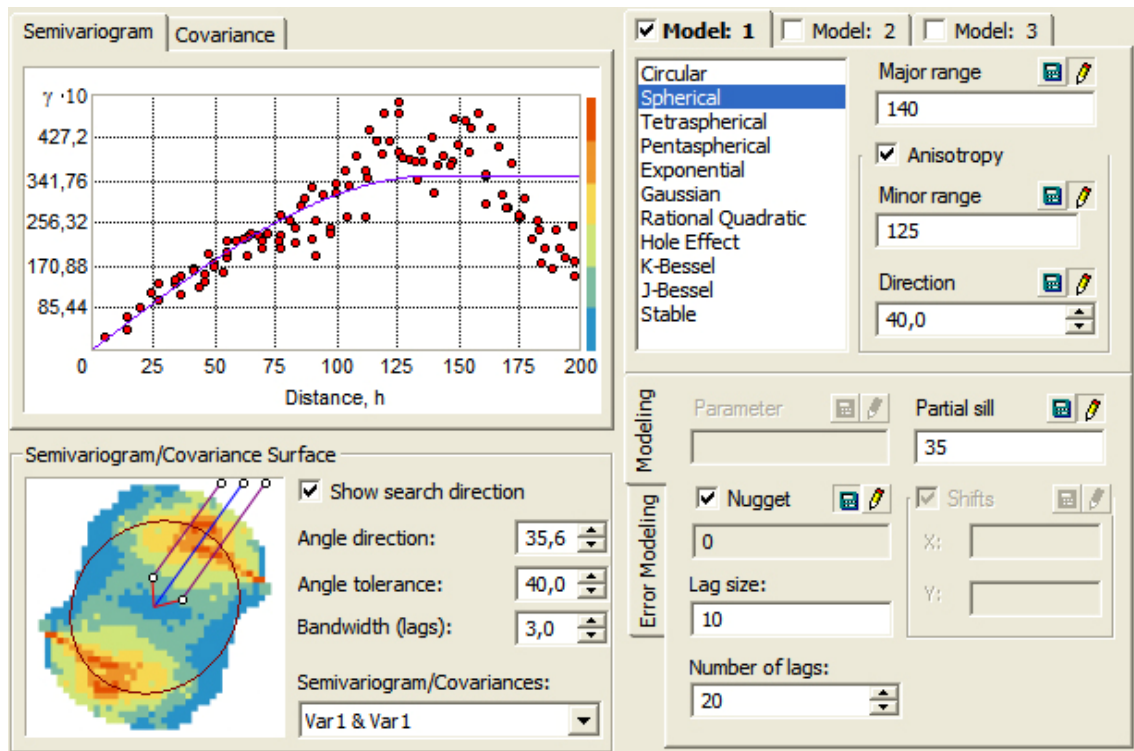
**Fig. 4. 66.** Análisis de tendencia en el que se representan los valores de la cota del contacto tanto en el espacio (en rojo), como proyectados sobre los planos E-O (en verde) y N-S (en azul). El N se corresponde con los valores crecientes de Y, y el E con los valores crecientes de X.

#### - Análisis de la continuidad espacial

Los parámetros seleccionados para construir el modelo semivariograma teórico para este conjunto de valores están recogidos Tabla 4. 5 y representados en la Fig. 4. 67.

**Tabla 4. 5.** Parámetros seleccionados para elaborar el modelo de semivariograma teórico.

	Parámetros
Tipo de modelo	<b>Esférico</b>
Alcance Mayor	140
Alcance Menor	125
Dirección	40
Mezeta	35
Efecto Pepita	0
Tamaño del lag	10
Número de lags	20



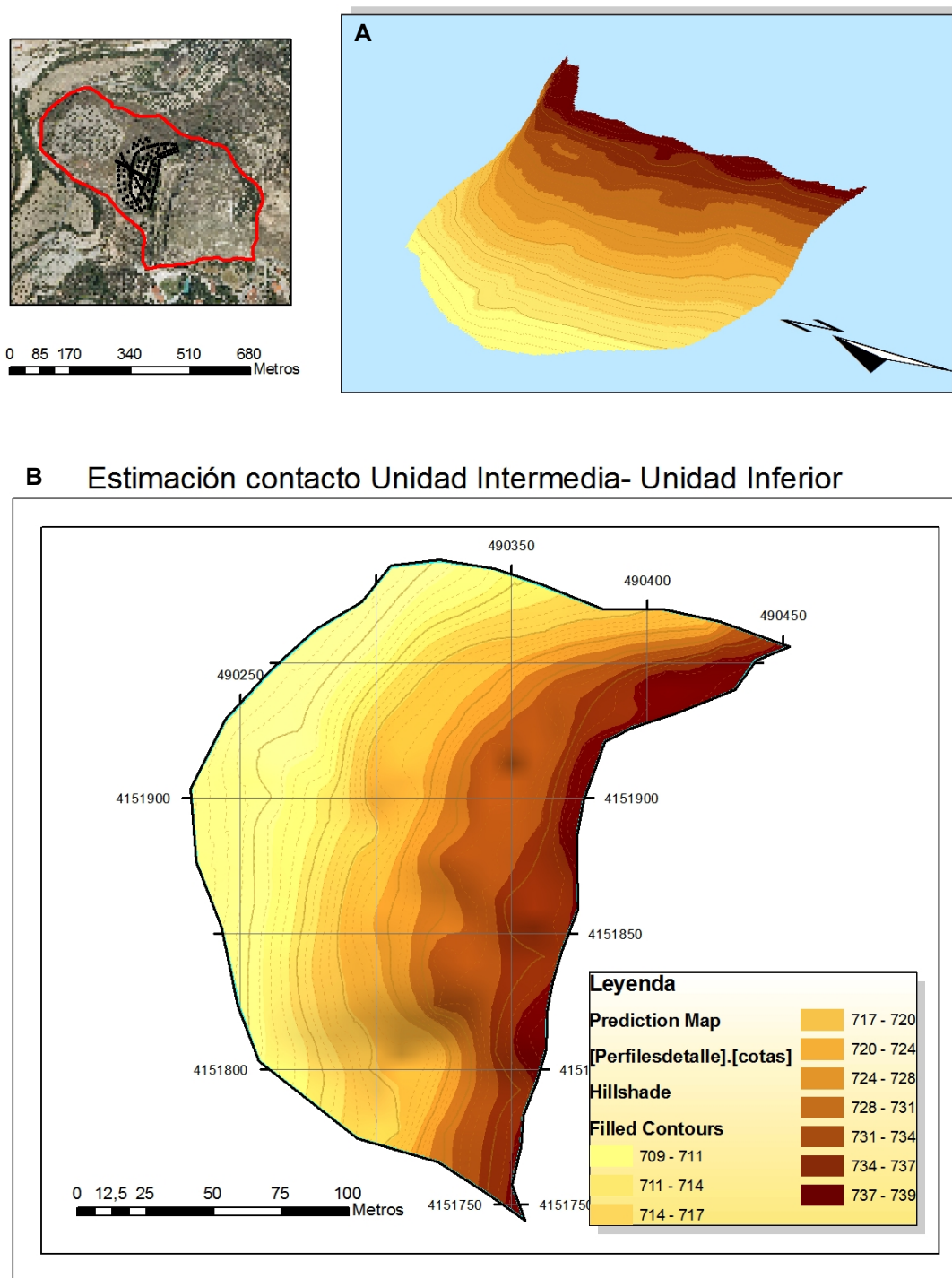
**Fig. 4. 67.** Semivariograma experimental (puntos rojos), modelo teórico adaptado (líneas moradas), superficie semivariograma y parámetros usados en la construcción del semivariograma (ver Tabla 4. 5).

Con estos parámetros, el semivariograma teórico seleccionado queda descrito mediante la expresión [12]:

$$\gamma(h) = 35 \text{ Spherical } (140, 125, 40, 0) \quad [12]$$

#### - Predicción espacial

Una vez seleccionado el modelo teórico que se adapta a los datos de este trabajo, se procedió a estimar los valores de la cota del contacto en los puntos de los que no se tenían datos experimentales (Fig. 4. 68)



**Fig. 4. 68.** A) Vista en 3D y B) planta del modelo de elevaciones para el contacto entre las Unidades Intermedia e Inferior de la formación de travertinos.

#### - Validación del modelo

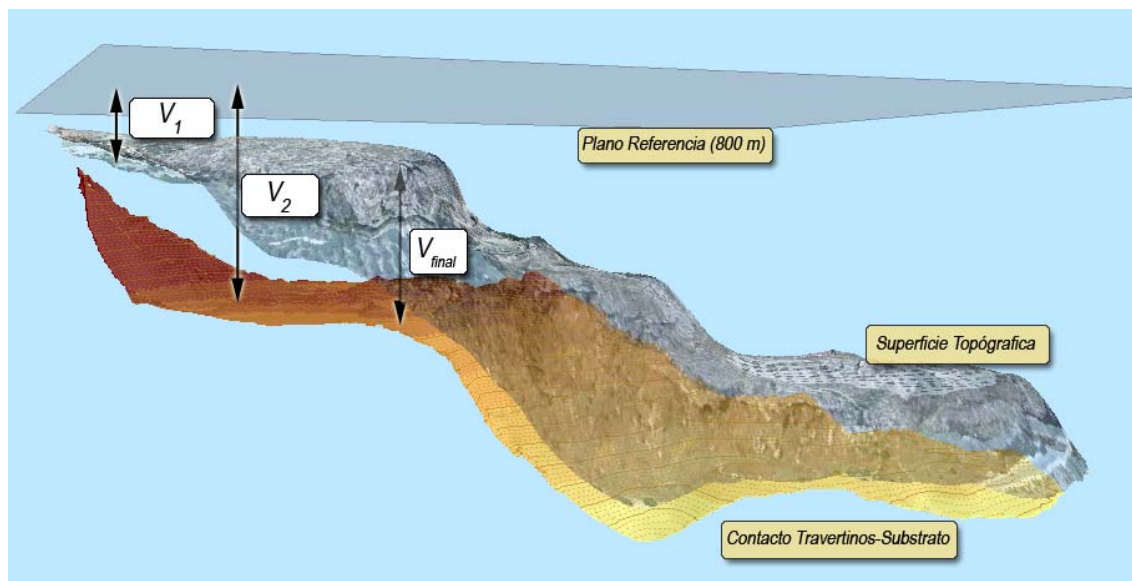
Tras la realización de la estimación anterior, se procedió a validar el modelo seleccionado, para lo que se dedujeron los estadísticos recogidos en la Tabla 4. 6. De ellos se deduce que el error medio estandarizado es prácticamente inexistente, y el error medio cometido es del orden del centímetro, por lo que el modelo seleccionado puede considerarse válido.

**Tabla 4. 6.** Principales estadísticos calculados y seleccionados del análisis de la validación cruzada.

Estadístico	Valor
Error medio	0.021
Error medio estandarizado	0.002
Raíz cuadrada del error cuadrático medio	1.18
Raíz cuadrada del error cuadrático medio estandarizado	0.61
Error estándar medio	1.88

#### 4. 4. CÁLCULO DEL VOLUMEN Y MASA DE TRAVERTINOS

Para finalizar con los objetivos que se plantearon en la realización de la tomografía eléctrica de la formación de travertinos de Alicún de las Torres se procedió a calcular el volumen de dicha formación utilizando la extensión Spatial analyst de ArcGIS®, la cual calcula el área de la superficie a analizar proyectada sobre un plano de referencia y a una cota determinada, para después calcular el espacio entre este plano y la superficie en cada punto. En este trabajo, el plano de referencia empleado está situado a una cota de 800 m, ya que dicho plano se encuentra por encima del punto más alto de la superficie topográfica en la zona de estudio (Fig. 4. 69).



**Fig. 4. 69.** Esquema explicativo de la metodología usada para calcular el volumen de la formación de travertinos, donde:  $V_1$ : es el volumen comprendido entre la superficie topográfica y el plano usado como referencia;  $V_2$ : el volumen comprendido entre la superficie del contacto formación de travertinos-materiales subyacentes y el plano de referencia; y  $V_f$ : el volumen final que ocupan los travertinos.

Además, para calcular el volumen de cada Unidad independientemente, se han aislado las superficies previamente elaboradas de cada Unidad (Fig. 4. 70).



Límite de las unidades.

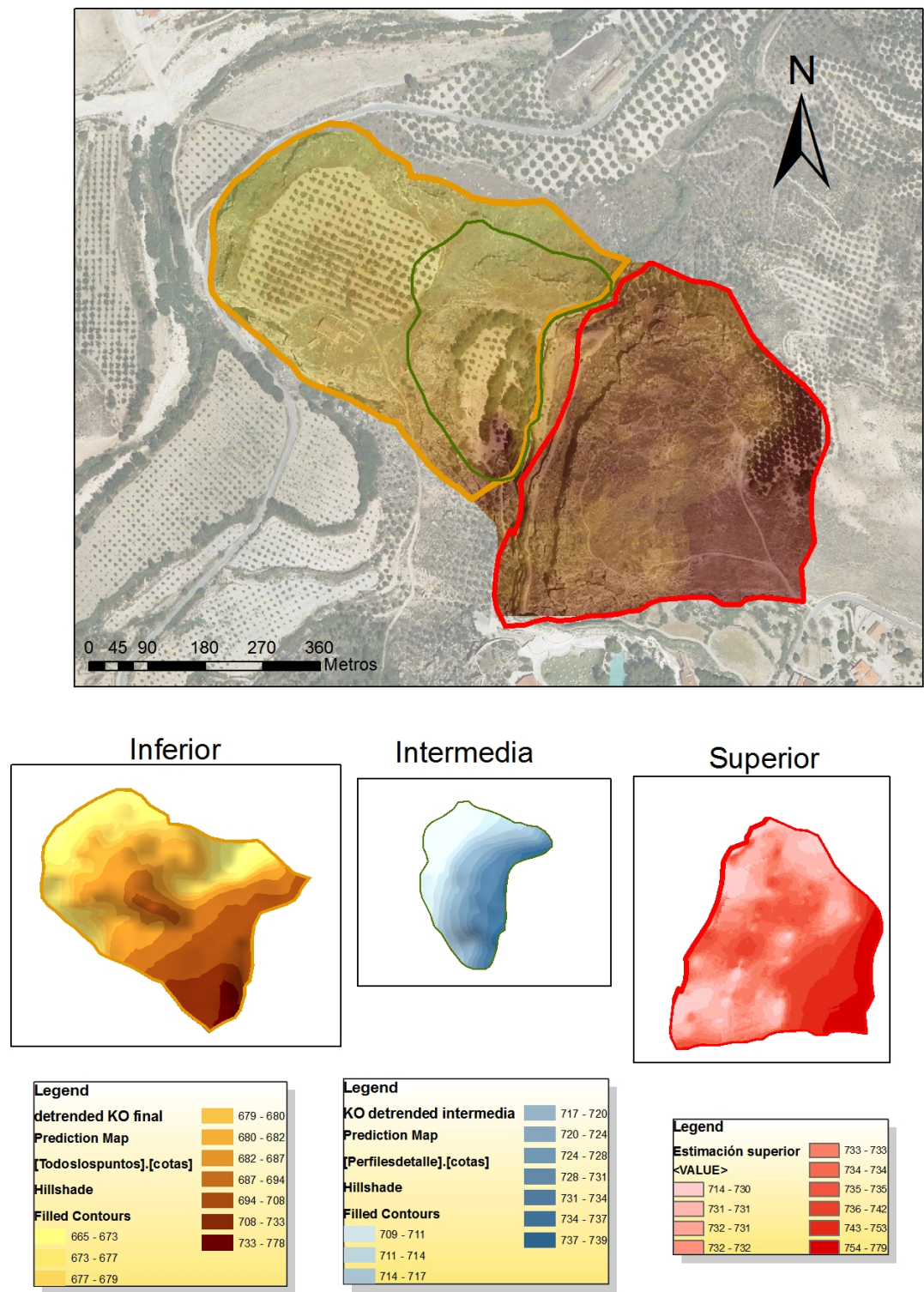


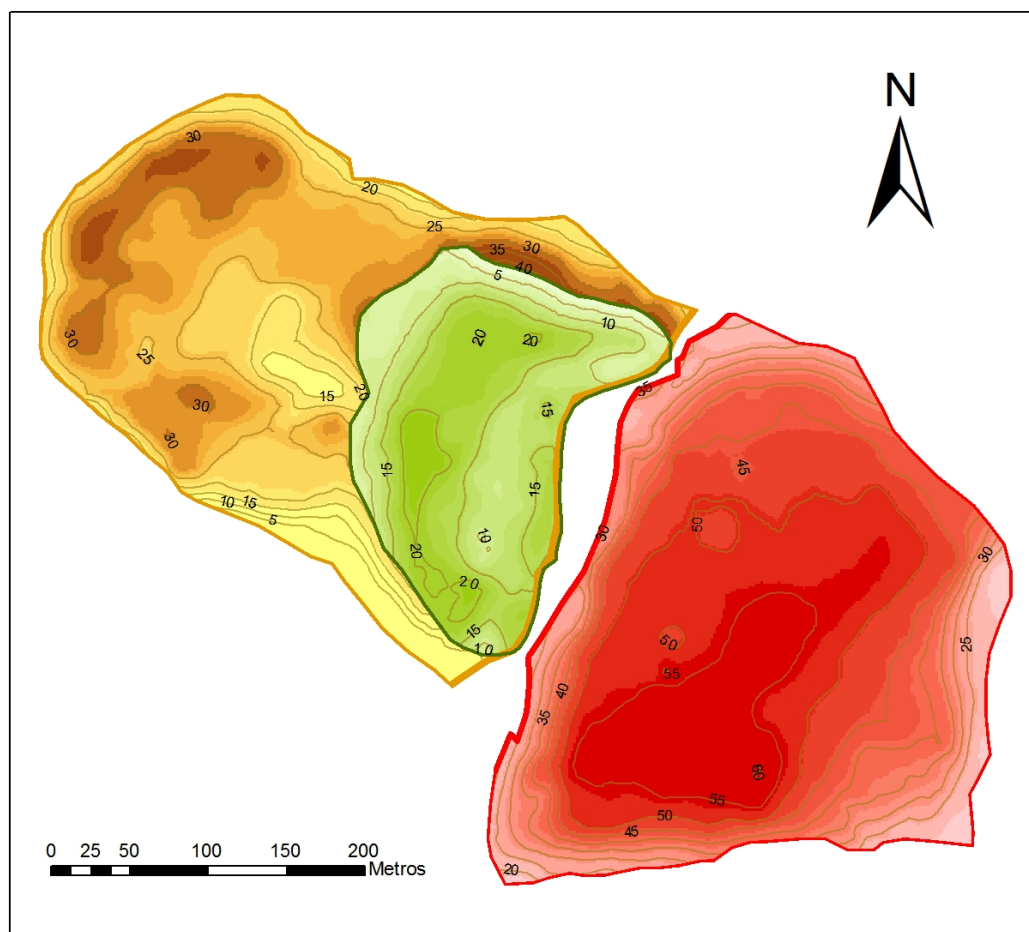
Fig. 4. 70. Esquema en el que se muestran las 3 Unidades de travertinos independizadas y que han sido las utilizadas para calcular el volumen de travertinos de cada una de ellas.

A continuación se calcularon los volúmenes con respecto al plano de referencia, tanto para la superficie topográfica ( $V_1$ ) como para cada superficie de contacto ( $V_2$ ). De esta manera se calcularon los volúmenes de travertino (Tabla 4. 7) y elaborado los mapas de isopacas (Fig. 4. 71) para cada unidad.

**Tabla 4. 7.** Cálculo de áreas y volúmenes entre el plano de referencia (800m) y las superficies de estudio (topográfica y de contacto). En ella aparecen los datos correspondientes a las áreas y volúmenes calculados para la superficie topográfica y para el contacto entre la formación de travertinos y el substrato para cada Unidad de dicha formación. Como se ha explicado en el texto,  $V_1$  representa el volumen existente entre la superficie topográfica y el plano de referencia, y  $V_2$  entre la superficie de contacto y el mismo plano. El total de volumen ( $V_2-V_1$ ) representa, por tanto, el volumen que ocupan los travertinos en cada unidad.

	UNIDAD INFERIOR	UNIDAD INTERMEDIA	UNIDAD SUPERIOR	TOTAL
Superficie analizada	<b>Topográfica</b>	<b>Topográfica</b>	<b>Topográfica</b>	<b>Topográfica</b>
Área 3D	95,176 m <sup>2</sup>	33,264 m <sup>2</sup>	88,307 m <sup>2</sup>	216,747 m <sup>2</sup>
Volumen Relieve-Plano ( $V_1$ )	5,657,766 m <sup>3</sup>	1,981,009 m <sup>3</sup>	1,692,268 m <sup>3</sup>	9,331,043 m <sup>3</sup>
Superficie analizada	<b>Contacto</b>	<b>Contacto</b>	<b>Contacto</b>	<b>Contacto</b>
Área 3D	98,290 m <sup>2</sup>	32,172 m <sup>2</sup>	87,277 m <sup>2</sup>	217,739 m <sup>2</sup>
% Área 3D	45.14 %	14.78 %	40.08 %	100 %
Volumen Contacto-Plano ( $V_2$ )	7,680,042 m <sup>3</sup>	2,418,718 m <sup>3</sup>	5,312,770 m <sup>3</sup>	15,411,530 m <sup>3</sup>
<b>Total Volumen (<math>V_2-V_1</math>)</b>	<b>2,022,276 m<sup>3</sup></b>	<b>437,709 m<sup>3</sup></b>	<b>3,620,502 m<sup>3</sup></b>	<b>6,080,487 m<sup>3</sup></b>
% Volumen	33.26%	7.20%	59.54%	100%

## MAPA DE ISOPACAS



## LEYENDA

**Espesores Unidad Inferior    Espesor unidad intermedia    Espesores unidad superior**

**<VALUE>**

0 - 15
16 - 22
23 - 25
26 - 27
28 - 28
29 - 30
31 - 33
34 - 43
44 - 47
48 - 55

**<VALUE>**

0 - 3
4 - 6
7 - 9
10 - 11
12 - 13
14 - 14
15 - 16
17 - 18
19 - 21
22 - 24

**<VALUE>**

0 - 18
19 - 24
25 - 28
29 - 33
34 - 37
38 - 41
42 - 46
47 - 50
51 - 54
55 - 60

**Fig. 4. 71.** Mapas de isopacas de las 3 Unidades de travertinos: A: Superior; B: Intermedia; C.: Inferior

Dado que los travertinos en general son rocas muy porosas, para calcular la masa real de travertinos en Alicún de las Torres fue necesario medir la porosidad de estos materiales en cada una de las tres unidades diferenciadas. Por ello, las 26 muestras medidas pertenecen a 6 perfiles verticales que representan la mayor parte de las 3 Unidades. Los principales parámetros determinados en dichas muestras: porosidad (%), radio y longitud medios de poro ( $\mu\text{m}$ ) y área total de poros ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), están recogidos en la Tabla 4. 8.

**Tabla 4. 8.** Porosidad (%), radio y longitud medios de poro ( $\mu\text{m}$ ) y área total de poros ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) de las muestras analizadas.

Unidad	Muestra	Porosidad (%)	Radio medio de poro ( $\mu\text{m}$ )	Longitud media de poro ( $\mu\text{m}$ )	Área total de poros ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Superior	S1-10	<b>10.66</b>	0.1482	49.68	0.057
	S1-90	<b>18.00</b>	0.0189	9.08	0.712
	S1-230	<b>12.03</b>	0.1600	18.09	0.050
	S1-330	<b>26.39</b>	0.0758	34.20	0.124
	S5-50	<b>16.78</b>	0.0182	3.80	0.309
	S5-250	<b>9.33</b>	0.0417	20.98	1.119
	S5-450	<b>15.38</b>	0.0233	31.88	1.862
	S5-600	<b>6.55</b>	0.1084	9.46	0.110
	S6-50	<b>10.23</b>	0.0139	32.66	0.188
	S6-150	<b>18.22</b>	0.0368	32.08	0.364
	S6-250	<b>5.50</b>	0.0060	32.07	2.051
	S6-500	<b>18.18</b>	0.0793	18.30	0.672
	<b>MEDIA</b>	<b>13.94</b>			
Intermedia	M1-0	<b>5.05</b>	0.0684	0.18	0.068
	M1-150	<b>8.91</b>	0.0264	5.86	0.901
	M1-350	<b>11.90</b>	0.0314	16.67	0.769
	M1-400	<b>11.07</b>	0.0575	34.38	0.393
	<b>MEDIA</b>	<b>10.11</b>			
Inferior	I2-0	<b>11.21</b>	0.0413	11.93	0.422
	I2-100	<b>7.38</b>	0.0080	18.60	1.101
	I2-250	<b>17.01</b>	0.0628	17.50	0.216
	I2-450	<b>18.53</b>	0.2083	30.29	0.054
	I3-0	<b>7.68</b>	0.1079	32.66	0.036
	I3-100	<b>4.55</b>	0.0205	23.63	0.164
	I3-200	<b>8.57</b>	0.0334	23.23	0.173
	I3-350	<b>5.92</b>	0.0214	33.86	0.441
	<b>MEDIA</b>	<b>9.24</b>	0.0214	33.89	0.441

De acuerdo con dichos datos, la porosidad de las muestras presentan un valor mínimo de 4.56% y máximo de 26.40% (ver Tabla 4. 8), por lo que se puede inferir que la porosidad de estos materiales es muy variable.

Por otra parte, el valor medio de la porosidad de toda la formación de travertinos es de 11.88%, valor que varía de una Unidad a otra, de manera que en la Unidad Superior el valor es de 13.94%, en la Intermedia es de 9.24%, mientras que en la Unidad Inferior es de 10.11%. En consecuencia,



se observa una tendencia hacia valores menores de porosidad en las muestras más recientes, que son las que pertenecen a la Unidad Intermedia (Fig. 4. 72)

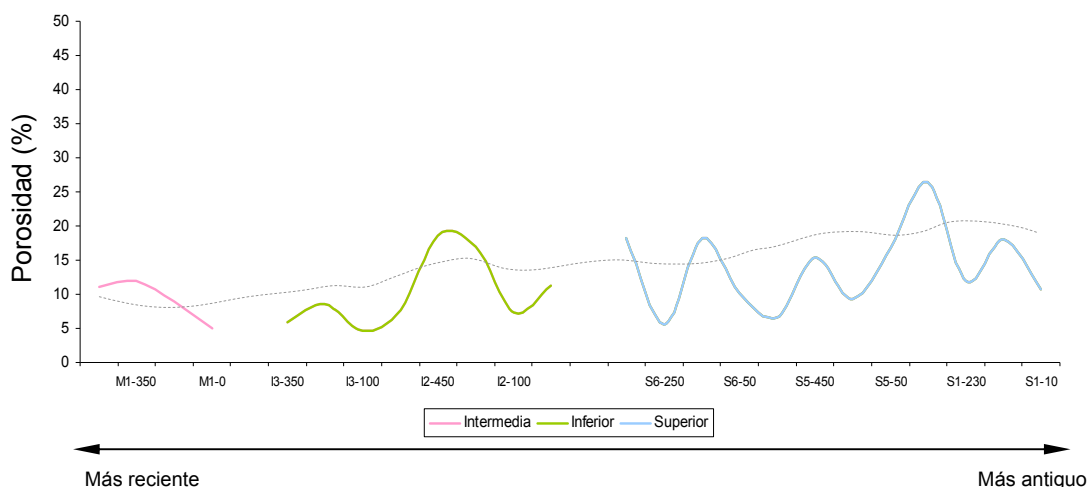


Fig. 4. 72. Evolución de la porosidad en cada una de las Unidades de travertinos de Alicún de las Torres.

Además, la longitud y el radio medios de los poros ( $22.5\mu\text{m}$  y  $0.06\mu\text{m}$  respectivamente) muestran que éstos tienen formas generalmente cilíndricas y muy irregulares, característica que es también típica de los travertinos, y que es debida fundamentalmente al bandeado de los mismos y a los procesos de disolución que generan porosidad tipo *Vug*, que es de morfología muy irregular.

Teniendo en cuenta los volúmenes calculados para cada Unidad (ver Tabla 4. 7) y los valores medios de la porosidad para cada una de estas Unidades, se procedió a calcular el volumen real de travertinos del Sistema de Alicún de las Torres (Tabla 4. 9)

Tabla 4. 9. Parámetros usados para el cálculo de volumen de travertinos en cada unidad.

Unidad	Volumen calculado ( $\text{m}^3$ )	Porosidad media (%)	Volumen de Poros ( $\text{m}^3$ )	Volumen de travertinos ( $\text{m}^3$ )
Superior	3,620,502	13.94	504,698	3,115,804
Inferior	2,022,276	10.11	204,452	1,817,824
Intermedia	437,709	9.24	40,444	397,265

Por lo tanto, el volumen real de travertinos de la Unidad Superior es de  $3,115,804 \text{ m}^3$ ; el de la Inferior es de  $1,817,824 \text{ m}^3$ ; y el de la Intermedia de  $397,265 \text{ m}^3$ .

Para calcular la cantidad de C secuestrado en forma de travertinos se ha estimado la masa  $\text{CaCO}_3$  precipitada, teniendo en cuenta que el contenido medio en calcita de estos travertinos, calculado por Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétrico, es aproximadamente el 95%, que la densidad de este carbonato es de  $2.71 \text{ gr/cm}^3$ , y que está constituido por un 12 % en peso de C. De esta manera, el total de C retenido por cada Unidad de travertinos está recogido en la Tabla 4. 10. En consecuencia, se puede decir que en la Unidad Superior se han retenido casi  $10^6 \text{ t}$

de C, que en la Inferior se atraparon unas 600,000t, mientras que en la Intermedia sólo se retuvieron 120,000t. De este modo, se puede concluir que desde que empezó a funcionar el Sistema Termal de Alicún de las Torres se han precipitado en forma mineral ( $\text{CaCO}_3$ ) casi 1.7Mt de C.

**Tabla 4. 10.** *Parámetros usados para el cálculo de masa de travertinos y de carbono en cada unidad.*

Unidad	Volumen de travertinos ( $\text{m}^3$ )	Mineralogía (% de $\text{CaCO}_3$ )	Volumen de calcita ( $\text{m}^3$ )	Masa de calcita (t)	Masa de carbono (t)
Superior	3,115,804	95.19	2,966,073	8,038,057	964,567
Inferior	1,817,824	95.70	1,739,595	4,714,302	565,716
Intermedia	397,265	95.14	377,941	1,024,221	122,907
TOTAL	5,330,893	95.34	5,083,609	13,776,580	1,653,190

#### 4. 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES PRELIMINARES

1ª Las tres Unidades diferenciadas en la formación de travertinos asociada al Sistema Termal de Alicún de las Torres se caracterizan por ocupar un área de 98,000  $\text{m}^2$  (%) (Superior), 87,000  $\text{m}^2$  (Inferior) y 32,000  $\text{m}^2$  (Intermedia), que representan el 45, 41 y el 14% del total, respectivamente.

2ª La Unidad Inferior tiene espesores comprendidos entre 10 m, en su zona central, y 40 m en la noroccidental. La cota del muro de esta Unidad está entre 670 y 700 m.s.n.m., mientras que la del techo es bastante constante y situado a 710 m.s.n.m. En la Unidad Intermedia se han registrado espesores inferiores, alcanzando un máximo de 25 m en su zona central, y un mínimo de 2 m en sus bordes. La cota del contacto con esta Unidad de travertinos se sitúa entre los 700 m y los 740 m aproximadamente, cota que se alcanza en la parte más oriental de la unidad. El espesor de la Unidad Superior llega a alcanzar cerca de los 60 m y varía normalmente entre los 40 y 50 m. En su parte occidental aparece una franja menos potente en la que los espesores medios varían entre 10 y 15 m. Destaca la existencia de una zona superficial de unos 5 m, bastante carstificada, y causante de los valores más bajos de resistividad en los perfiles geoelectrónicos correspondientes. La cota del contacto entre esta Unidad y las margas del sustrato se sitúa sobre los 730 m, mientras que el techo se localiza sobre los 775 m.

3ª En cuanto al volumen real; es decir sin tener en cuenta la porosidad de estos materiales, la formación de travertinos ocupa aproximadamente 5,330,893, de los cuales, aproximadamente 3,115,804 $\text{m}^3$  pertenecen a la Unidad Superior; 1,817,824 $\text{m}^3$  a la Inferior; y 397,265  $\text{m}^3$  a la Intermedia.

4ª Por lo que se refiere a la cantidad de C retenido en forma mineral y por lo tanto estable por dicha formación de travertinos, se ha estimado que el total secuestrado es de 1,653,190t, total que se reparte de la siguiente manera: 964,567t en la Unidad Superior; 565,716t en la inferior; 122,907t en la Intermedia.

#### 4. 6. REFERENCIAS

- Armstrong, M.; Carignan, J. (1997) Géostatistique Linéaire, Application au Domaine Minier. École de Mines de Paris, France, 112pp
- Burgess, T. M. Webster, R. (1980) Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties .1. the semi-variogram and punctual kriging. *Journal of Soil Science*, 31, 315-331.
- Cardarelli, E.; Fischanger, F. (2006) 2D data modelling by electrical resistivity tomography for complex subsurface geology. *Geophysical Prospecting*, 54, 121-133.
- Ceron, J. C.; Jimenez-Espinosa, R.; Pulido-Bosch, A. (2000) Numerical analysis of hydrogeochemical data: a case study (Alto Guadalentin, southeast Spain) *Applied Geochemistry*, 15, 1053-1067.
- Chambers, J. E.; Kuras, O.; Meldrum, P. I.; Ogilvy, R. D.; Hollands, J. (2006) Electrical resistivity tomography applied to geologic, hydrogeologic, and engineering investigations at a former waste-disposal site. *Geophysics*, 71, B231-B239.
- Chica, M. (1997) Análisis Geoestadístico en el Estudio de la Explotación de Recursos Minerales, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, España, 387 pp.
- Christakos, G. (1984) On the problem of permissible covariance and variogram models. *Water Resources Research*, 20, 251-265.
- Cressie, N.; Hawkins, D. M. (1980) Robust estimation of the variogram.1. *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 12, 115-125.
- Cressie, N. (1985) Fitting variogram models by weighted least-squares. *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 17, 563-586.
- Cressie, N.; Noel A.C. (1993) Statistics for Spatial Data Revised Edition. John Wiley y Sons eds. Inc. 900 pp.
- Delhomme, J. P. (1979) Spatial variability and uncertainty in groundwater-flow parameters - geostatistical approach. *Water Resources Research*, 15, 269-280.
- Frykman, P.; Rogon, T. A. (1993) Anisotropy in pore networks analyzed with 2-D autocorrelation (variomaps) *Computers; Geosciences*, 19:7, 887-930.
- Genton, M.G. (1998a) Highly Robust Variograms Estimation, *Mathematical Geology*, 30, 2.
- Goovaerts. P. (1997) Geostatistics for Natural Resources Evaluation By Pierre Goovaerts, Oxford University Press, *Applied Geostatistics Series*, 1997, 483 pp.
- Goulard, M.; Voltz, M. (1992) Linear coregionalization model - tools for estimation and choice of cross-variogram matrix. *Mathematical Geology*, 24, 269-286.
- Hoeksema, R. J.; Kitanidis, P. K. (1984) An application of the geostatistical approach to the inverse problem in two-dimensional groundwater modeling. *Water Resources Research*, 20, 1003-1020.
- Homand-Etienne F.; Belem T.; Sabbadini S.; Shtuka A.; Royer J. J. (1995) Analysis of the evolution of rock joints morphology with 2D autocorrelation (variomaps) Proc. 7th Int. Conf. on Appl. Stat. and Proba, Paris, Lemaire, Favre y Mébarki (eds), Balkema, Rotterdam, 1229-1236. 285.
- Isaaks, E. H. (1999) SAGE2001, A Spatial and Geostatistical Environment for Variography, San Mateo, California, 67 pp.
- Isaaks, E. H.; Srivastava, R. M. (1989) Applied Geostatistics, New York Oxford, Oxford University Press, 561 pp.
- Journel, A.G.; Huijbregts, Ch. J. (1978) Mining Geoestatistic.; Ed. Academic Press, 600 pp.
- Kitanidis, P. K.; Vomvoris, E. G. (1983) A geostatistical approach to the inverse problem in groundwater modeling (steady-state) and one-dimensional simulations. *Water Resources Research*, 19, 677-690.

- Krajewski, S. A.; Gibbs, B.L. (1993) A Variogram Primer, Gibbs Associates, 93 pp.
- Lamorey, G. y Jacobsom, E. (1995) Estimation of Semivariogram Parameters and Evaluation of the Effects of Data Sparsity, *Mathematical Geology*, Vol.27,3, 327-358.
- Lesur, V.; Cuer, M.; Straub, A. (1999a) 2-D and 3-D interpretation of electrical tomography measurements, Part 1: The forward problem. *Geophysics*, 64, 386-395.
- Lesur, V.; Cuer, M.; Straub, A. (1999b) 2-D and 3-D interpretation of electrical tomography measurements, Part 2: The inverse problem. *Geophysics*, 64, 396-402.
- Noel, M.; Xu, B. W. (1991) Archaeological investigation by electrical-resistivity tomography - a preliminary-study. *Geophysical Journal International*, 107, 95-102.
- Pannatier, Y. (1993) Ms-Windows Program for exploratory variography and variogram modelling in 2D, International Workshop on Statistics of Spatial Processes-Theory and Applications, Bari, Italy 27-30 September 1993.
- Rossi, R. E.; Mulla, D. J.; Journel, A. G.; Franz, E. H. (1992) Geostatistical tools for modeling and interpreting ecological spatial dependence. *Ecological Monographs*, 62, 277-314.
- Sahin, A.; Hassan, H. M. (1998) Enhancement of Permeability Variograms Using Outcrop Data, *The Arabian Journal for Sciences and Engineering*, 23, 1C, 137-144.
- Stein, M. L. (1999) Interpolation of Spatial Data: Some Theory for Kriging: Springer, New York, 247 pp.
- Storz, H.; Storz, W.; Jacobs, F. (2000) Electrical resistivity tomography to investigate geological structures of the earth's upper crust. *Geophysical Prospecting*, 48, 455-471.
- Tsokas, G. N.; Tsourlos, P. I.; Vargemezis, G.; Novack, M. (2008) Non-destructive electrical resistivity tomography for indoor investigation: The case of Kapnikarea Church in Athens. *Archaeological Prospection*, 15, 47-61.
- Wackernagel, H. (1998) Notas del curso Geoestadística Multivariada, en el CFSG "Ciclo de Formación Especializada en Geoestadística", Curso 1997-98, Centro de Geoestadística de la Escuela Superior de Minas de París, Fontainebleau, Francia.
- Warrick, A. W.; Myers, D. E. (1987) Optimization of sampling locations for variogram calculations. *Water Resources Research*, 23, 496-500.
- Weerts, H.J.T.; Bierkens, M. F. P. (1993) Geostatistical Analysis of Over Bank Deposits of Anatomising and Meandering Fluvial Systems; Rhine-Meuse Delta, The Netherlands, *Sedimentary Geology*, 85, 221-232.
- Woodbury, A. D.; Sudicky, E. A. (1991) The geostatistical characteristics of the borden aquifer. *water Resources Research*, 27, 533-546.
- Xie, T. y Myers, D.E. (1995a) Fitting Matrix-Valued Variogram Models by Simultaneous Diagonalization (Part I: Theory), *Mathematical Geology*, 27, 7, 867-875.
- Xie, T.; Myers, D.E. (1995b) Fitting Matrix-Valued Variogram Models by Simultaneous Diagonalization (Part II: Application), *Mathematical Geology*, 27, 7, 877-888



**5. MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA:**  
**IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y**  
**PALEOAMBIENTALES**



# **ÍNDICE CAPÍTULO 5**

<b>5. 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>245</b>
<b>5. 2. MUESTRAS Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>246</b>
<b>5. 2. 1. Muestras.....</b>	<b>246</b>
<b>5. 2. 2. Metodología de Estudio.....</b>	<b>249</b>
<i>a. Petrografía y Mineralogía.....</i>	250
<i>b. Geoquímica Elemental.....</i>	251
<i>c. Geoquímica Isotópica.....</i>	251
<b>5. 3. CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA Y MINERALÓGICA.....</b>	<b>257</b>
<b>5. 3. 1. Caracterización Petrográfica General.....</b>	<b>257</b>
<b>5. 3. 2. Caracterización Mineralógica General.....</b>	<b>274</b>
<b>5. 3. 3. Caracterización Mineralógica y Textural de Detalle .....</b>	<b>279</b>
<b>5. 4. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA.....</b>	<b>291</b>
<b>5. 4. 1. Elementos Mayores.....</b>	<b>291</b>
<i>a. Análisis Estadístico Descriptivo .....</i>	291
<i>b. Análisis de la Varianza de un Factor .....</i>	294
<b>5. 4. 2. Elementos Menores, Traza y Tierras Raras.....</b>	<b>300</b>
<i>a. Elementos Menores y Traza .....</i>	300
<i>b. Tierras Raras .....</i>	306
<b>5. 4. 3. Análisis Estadístico Multivariante.....</b>	<b>309</b>
<b>5. 4. 4. Geoquímica Isotópica .....</b>	<b>314</b>
<i>a. Isótopos de Sr.....</i>	314
<i>b. Isótopos de U y Geocronología .....</i>	315
<i>c. Isótopos Estables (<math>\delta^{18}\text{O}</math> y <math>\delta^{13}\text{C}</math>) .....</i>	325
- <i>Determinación de los Periodos de Precipitación .....</i>	328
- <i>Cálculo de las Tasas de Precipitación .....</i>	331
- <i>Registro Isotópico del Oxígeno .....</i>	333
- <i>Registro Isotópico del Carbono.....</i>	343
- <i>Interpretación Integrada de los Registros Isotópicos del Oxígeno y del Carbono.....</i>	351
<b>5. 5. RESUMEN, CONCLUSIONES E IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES.....</b>	<b>361</b>
<b>5. 6. REFERENCIAS.....</b>	<b>366</b>





## **5. MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA: IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES**

### **5. 1. INTRODUCCIÓN**

Este capítulo se ha enfocado a la caracterización mineralógica, petrográfica y geoquímica, incluyendo los isótopos estables y radioactivos, de la formación de travertinos termogénicos relacionada con los procesos de escape de CO<sub>2</sub> que tienen lugar en los manantiales termales de Alicún de las Torres. El objetivo principal de este estudio es el de confirmar las hipótesis planteadas en el capítulo 3 y el de identificar nuevos procesos relacionados con la existencia y escape del CO<sub>2</sub> disuelto en las aguas del Sistema. Además, los datos obtenidos han permitido realizar la reconstrucción paleoclimática y paleoambiental de la zona de los últimos 225 ka, pudiendo así, analizar la posible relación existente entre las variaciones climáticas identificadas y el comportamiento hidrogeoquímico del Sistema Termal.

Así, el capítulo se ha dividido esencialmente en tres apartados: en el primero se describen y discuten los datos petrográficos, texturales y mineralógicos de las tres Unidades constitutivas de la formación de travertinos. En el segundo, se estudian las características geoquímicas (elementos mayores, menores y traza) de dichas Unidades. Y, por último, el tercero se dedica a la geoquímica isotópica, tanto de isótopos estables como radiactivos (Prado et al, 2010 c).

La caracterización mineralógica y geoquímica de dichos travertinos ha permitido confirmar el modelo hidrogeoquímico explicado en Prado et al. (2010 b) y ha permitido identificar los procesos que tienen lugar a la salida de las aguas termales.

A su vez, con el estudio de los isótopos de Sr se ha conseguido determinar aproximadamente el tipo y edad de las rocas con las que las aguas del Sistema interaccionaron. Con la determinación y estudio de los isótopos de U se ha podido datar aproximadamente las Unidades de travertinos, y con la determinación y análisis detallado de los isótopos estables se han obtenido importantes implicaciones sobre las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales bajo las cuales se precipitaron los travertinos objeto de esta parte del estudio.

## 5. 2. MUESTRAS Y METODOLOGÍA

### 5. 2. 1. Muestras

Para llevar a cabo los estudios mencionados en el apartado anterior, se tomaron, de manera sistemática, un total de 824 muestras, de las cuales, 58 son micro-testigos tomados mediante una perforadora Hilti DDEC-1 (Fig. 5. 1 A y B), dotada con corona hueca de diamante. Estos microtestigos se destinaron al estudio petrográfico, mineralógico y geoquímico. Las 766 restantes, tomadas con una perforadora HILTI TE-6A (Fig. 5. 1 C y D), fueron destinadas al estudio de isótopos estables. Estas últimas muestras están distribuidas en las 3 Unidades de travertinos diferenciadas y, a su vez, en 12 perfiles verticales representativos de dichas Unidades (Fig. 5. 2 A). Las 58 muestras destinadas a los estudios petrográficos, mineralógicos y geoquímicos se tomaron solamente sobre 6 de los 12 perfiles mencionados, y separadas entre sí 50cm, aproximadamente (Fig. 5. 2 C). Las 766 muestras para los estudios isotópicos se tomaron en todos los perfiles y separadas entre sí 5cm (Fig. 5. 2 B). La excepción es el perfil S-6, en el que en algunos de sus tramos las muestras estaban separadas solamente 1cm. En resumen, la distribución de las muestras (Tabla 5. 1 y Figs. 5. 3 y 5. 4) es la siguiente:

- En la Unidad Superior (S) se tomaron 461 muestras sobre siete perfiles verticales, denominados, de muro a techo, S-1, S-2, S-3, S-4, S-5, S-6 y S-7. Los 4 perfiles primeros (S-1 a S-4) representan el muro de esta Unidad y suman una longitud de 765 cm. Estos perfiles están representados por 8 microtestigos, destinados a la caracterización mineralógica y geoquímica, y por 151 muestras de polvo, destinadas al estudio de los isótopos estables. A su vez, el techo de esta Unidad está representado por los perfiles S-5 a S-7, los cuales tienen una longitud total de 1,315cm, y en los que se tomaron 24 microtestigos de roca y 278 muestras de polvo.
- En la Unidad Intermedia (M) se tomaron 161 muestras sobre dos perfiles, denominados, de muro a techo, M-1 y M-2. La longitud total de ambos es de 790cm y en ellos se tomaron 153 muestras para isótopos estables y 8 microtestigos cada 50cm.
- En la Unidad Inferior (I) se tomaron 202 muestras distribuidas en tres perfiles denominados I-1, I-2 e I-3. El perfil I-1 es representativo del muro de la Unidad y tiene una longitud de 130cm y en él se tomaron 27 muestras de polvo para la determinación de los isótopos estables. A su vez, los perfiles I-2 e I-3 representan la parte media de la Unidad. El perfil I-2 tiene una longitud de 500cm y en él se tomaron 10 microtestigos de roca y 90 muestras de polvo, mientras que en el perfil I-3, que tiene 375cm de longitud, se tomaron 8 microtestigos y 76 muestras de polvo.



**Fig. 5. 1.** A) Toma de muestras de los microtestigos cada 50cm con la perforadora de corona de diamante Hilti DDEC-1. B) Ejemplo de los microtestigos de 35mm de diámetro para el estudio petrográfico, mineralógico y geoquímico. C) Toma de muestras de polvo cada 5cm usando una perforadora Hilti TE-6A con broca convencional. D) Ejemplo de las muestras de polvo destinadas al estudio de los isótopos estables.



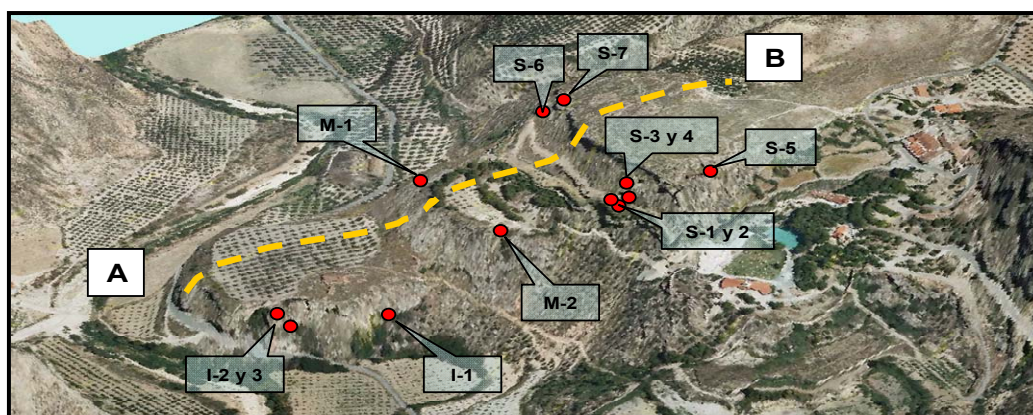
**Fig. 5. 2.** A) Vista general de uno de los perfiles en los que se tomaron las muestras de polvo y los microtestigos. B) Detalle de las perforaciones realizadas para la toma de las muestras de polvo. C) Detalle de las perforaciones realizadas para la toma de microtestigos.



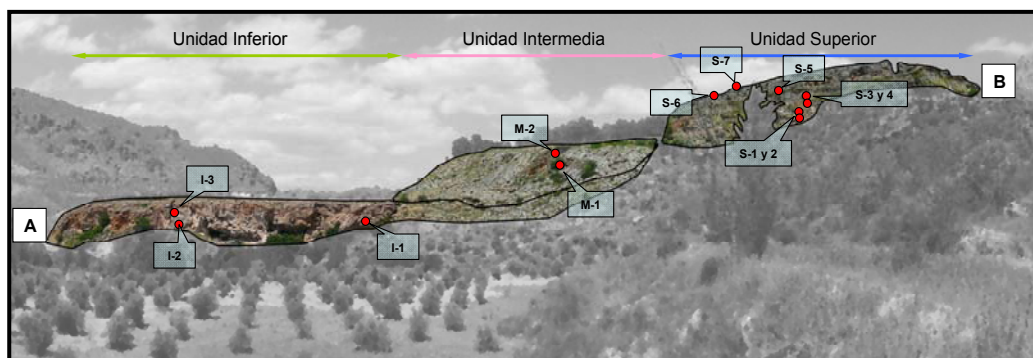
De acuerdo con esta distribución de muestras, se puede decir que el total de ellas representa aproximadamente 40m de travertinos, lo que supondría teóricamente más de la mitad de la potencia de la formación de estos materiales. Del resto de la formación no se han tomado muestras debido a la dificultad que entrañaba este trabajo por las condiciones orográficas de los afloramientos y/o por encontrarse cubiertos de vegetación.

**Tabla 5. 1.** Resumen de la distribución de las muestras estudiadas y espesor del perfil que representan

Perfil	Unidad	Nº muestras		Nº muestras <sup>Total</sup>		Espesor(cm)
		5cm	50cm	5cm	50cm	
S-1	Superior	62	8	429	32	330
S-2		58	-			285
S-3		11	-			55
S-4		20	-			95
S-5		133	13			665
S-6		125	11			545
S-7		20	-			105
M-1	Media	104	8	153	8	550
M-2		49	-			240
I-1	Inferior	27	-	184	18	130
I-2		81	10			500
I-3		76	8			375
TOTAL				766	58	3,875
				824		



**Fig. 5. 3.** Vista aérea de la formación de travertinos con la localización de los perfiles verticales sobre los que se tomaron las muestras. La línea discontinua representa el corte transversal A-B de la Fig. 5. 2.



**Fig. 5. 4.** Corte esquemático de las tres Unidades que conforman la formación de travertinos, con la localización de los perfiles verticales sobre los que se han tomado las muestras.

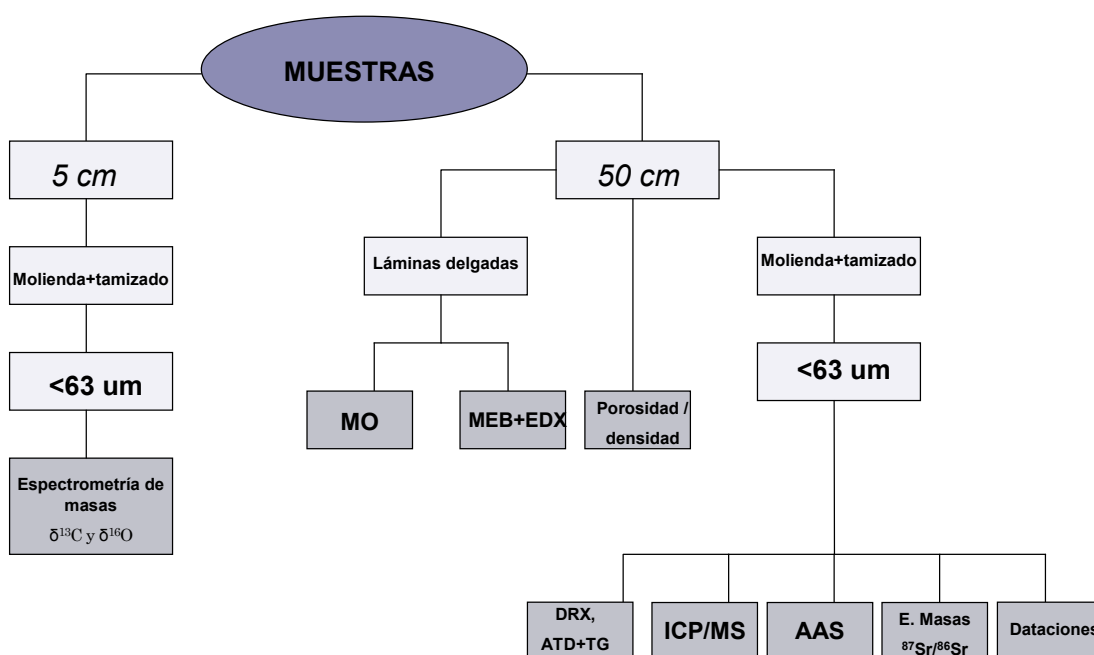
Además de estas muestras, se tomaron otras 4 de los travertinos que actualmente están precipitando en la acequia aliviadero del Toril (Fig. 5. 5), separadas entre sí 125m, aproximadamente. Estas muestras se destinaron para estudiar la evolución de la signatura isotópica de los carbonatos a lo largo del proceso de precipitación, determinar la mineralogía de los travertinos actuales y estimar su temperatura de precipitación.



**Fig. 5. 5.** A) Vista general de un tramo de la acequia aliviadero de El Toril (1). Esta acequia tiene una altura aproximada de 5m, está constituida por una superposición de capas de travertinos y es de formación actual. (2) Restos de una acequia aliviadero fósil. B) Detalle de la zona superior de la acequia, donde circula el agua procedente del manantial y en la que están precipitando tobas y travertinos. En diferentes puntos de este cauce es donde se tomaron las 4 muestras mencionadas en el texto.

### 5. 2. 2. Metodología de Estudio

La metodología general seguida para la preparación y estudio de las muestras se resume en el diagrama de flujo de la Fig. 5. 6.



**Fig. 5. 6.** Diagrama de flujo en el que se resume la metodología de preparación y estudio de las muestras de travertinos.

### a. Petrografía y Mineralogía

**La caracterización petrográfica** de las muestras se llevó a cabo mediante microscopía óptica de luz transmitida, técnica que ha permitido identificar sus minerales mayores y accesorios, así como reconocer sus principales características texturales. Para ello se ha utilizado un microscopio de polarización Nikon Eclipse E600 POL, dotado de una cámara fotográfica Nikon Coolpix 990, la cual ha permitido obtener fotomicrografías de los minerales y texturas más representativos de las muestras.

**Para la caracterización mineralógica y textural** de las muestras se ha utilizado el Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD+TG), la Difracción de Rayos X (DRX), la microscopía óptica (MO) y la electrónica de barrido (MEB). Así, para determinar el contenido en CO<sub>2</sub> se ha utilizado el Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD+TG), mediante un equipo Seyko 6000, calentando la muestra en atmósfera de aire, a una velocidad de 10 °C/min, en el intervalo comprendido entre 30° y 950 °C. Como material inerte de referencia se ha usado alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Mediante este método se ha podido calcular también, de manera indirecta y dado el carácter *quasi* monominerálico de las muestras, su contenido aproximado en calcita.

La caracterización mineralógica mediante DRX, utilizando el método de “polvo desorientado”, se ha aplicado a las muestras molidas, homogeneizadas y con una granulometría <63µm. Este análisis se ha realizado en un difractómetro Philips X Pert-MPD, empleando la radiación Kα del Cu y una velocidad de exploración de 0.04° 2θ/s, en el rango comprendido entre 2° a 70° de 2θ. La identificación de las fases minerales se ha realizado por comparación con el espaciado de las reflexiones registradas en la base de datos del “*Index X-Ray data for minerals (JCPD)*”

Para el análisis semicuantitativo de las distintas fases minerales de las muestras se optó por el método de los “poderes reflectantes”, propuesto inicialmente por Schultz (1964), ampliado por Martín Pozas (1968) y modificado por Barahona (1974). Para ello se ha empleado la expresión [1] y los poderes reflectantes recogidos en la Tabla 5. 2.

$$(I/P.R.)_1 + (I/P.R.)_2 + (I/P.R.)_3 + \dots + (I/P.R.)_n = 100 \quad [1]$$

*Donde: I = Intensidad de la reflexión de cada mineral usada para la identificación de cada fase mineral; P. R. = Poder reflectante del mineral para la reflexión elegida; 1, 2, 3...n = fases minerales presentes y semicuantificadas en la muestra*

Según Klug y Alexander (1974) este método tiene un error asociado del 5 %, por lo que los resultados deben considerarse como semicuantitativos.

**Tabla 5. 2.** Reflexiones y poderes reflectantes utilizados para el análisis mineralógico semicuantitativo

Mineral	Reflexión (Å)	Poder reflectante
Calcita	3.03	1
Cuarzo	3.34	1.5
Celestina	2.97	1
Yeso	7.6	1.5

La caracterización mineralógica y textural de las muestras se ha completado mediante MEB+EDX, obteniéndose imágenes electrónicas en electrones retrodispersados, así como los espectros EDX de los minerales más representativos. El equipo usado ha sido un microscopio electrónico de barrido de la marca Zeiss, modelo EVO LS 15, acoplado a un sistema analítico de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX), OXFORD INCA ENERGY 350. Para estas dos últimas técnicas se han confeccionado 58 láminas delgadas y pulidas, procedentes de los 58 microtestigos descritos anteriormente, las cuales se sombrearon con C u Au para el análisis, y la observación y obtención de imágenes electrónicas, respectivamente.

#### *b. Geoquímica Elemental*

**Para la determinación de los elementos mayores:** Ca, Na, K, Mg, Al, Fe y Mn se ha empleado la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), por absorción y emisión en llama, usando un espectrómetro PERKIN ELMER, modelo 5100 ZL, dotado de un sistema de inyección PERKIN ELMER FIAS-100, un automuestreador PERKIN ELMER AS-90 y lámparas de cátodo hueco para diferentes elementos.

**Los elementos traza y las tierras raras** se determinaron mediante un espectrómetro de masas con fuente de plasma (ICP-MS), modelo Perkin Elmer Sciex Elan 5000, previa preparación de las muestras según el método propuesto por Bea y Montero (1997), siendo la precisión analítica de  $\pm 2\%$  y  $\pm 5\%$  para concentraciones de 50 y 5 ppm, respectivamente.

La preparación de las muestras y las determinaciones analíticas antes mencionadas se han realizado en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Para el tratamiento de los datos analíticos se ha utilizado un análisis factorial por el método de los Componentes Principales, ya explicado en Prado et al. (2010 b)

#### *c. Geoquímica Isotópica*

**La determinación de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$**  sólo se ha realizado en 12 muestras pertenecientes a las tres Unidades de travertinos diferenciadas y repartidas equitativamente entre ellas.



El método seguido para la preparación de las muestras ha sido el siguiente: 0.1g de muestra molida a  $< 60 \mu\text{m}$  se atacó en frío y en atmósfera libre con 5mL de HCl 2.5N ultrapuro, durante 24 h. De esta manera se intentó evitar la disolución de otras fases minerales no carbonatadas. De los 5mL de disolución, 1mL se utilizó para la elución del Sr. El ácido HCl utilizado se obtuvo por destilación *sub-boiling* de un HCl Merck Suprapur. El agua utilizada para diluir el ácido se obtuvo también por destilación *sub-boiling* de un agua de alta calidad ( $18.2 \text{ M}\Omega$ ), obtenida mediante un equipo Millipore-Q plus, alimentado por agua de ósmosis inversa. Todos los materiales en contacto con la muestra fueron de teflón y cuarzo óptico. La elución para la separación del Sr se realizó en columnas de cambio iónico con resinas BIORAD AG 50 W8 (200-40)

Para la determinación de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se utilizó un Espectrómetro de Masas de Ionización Térmica (TIMS) (Thermal Ionization Mass Spectrometry) Finnigan MAT 262 con multicolelector variable, con una precisión mayor de 0.0026 % ( $2\Phi$ ), calculada sobre sucesivas medidas realizadas en diferentes disoluciones del *standard* en polvo WSE (Geostandards Newsletter (1994)). Dicho valor se puede tomar como el error global del laboratorio, puesto que acumula los errores del ataque y la separación química del Sr, así como el error instrumental de las medidas. La reproducibilidad del aparato sobre sucesivas medidas del *standard* NBS-987 disuelto es mayor de 0.0007 % ( $2\Phi$ ). El blanco de Sr utilizado contiene 0.6ng de dicho elemento, y el valor de normalización para la relación  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  ha sido:  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ . Los filamentos sobre los que se depositaron las disoluciones problema son de Re y las medidas se realizaron en modo estático.

La preparación de las muestras, así como las determinaciones analíticas se han realizado en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

El análisis de las relaciones de actividad entre los **isótopos del U y Th** de las muestras se ha realizado mediante espectrometría  $\alpha$ , empleando detectores de semiconductor. Esta técnica consta de las siguientes etapas radioquímicas (Aceña et al., 1994):

- Disolución de la muestra.
- Separación del U y Th de otros elementos interferentes, estables o radiactivos, mediante cromatografía de cambio iónico y extracción con disolventes.
- Preparación de las fuentes para la medida por espectrometría  $\alpha$ .

Una alícuota de 5 a 16 g de muestra problema se lixivió con HCl diluido al 10 %. El HCl se adicionó en pequeñas porciones, agitando hasta la desaparición del  $\text{CO}_2$ . En ese punto se consideró que la fracción carbonatada estaba totalmente disuelta. Seguidamente, las disoluciones se filtraron por un filtro de celulosa de  $0.45 \mu\text{m}$ , el cual se conservó para su observación y análisis mediante SEM + EDX.

A las disoluciones filtradas se añadieron los trazadores  $^{236}\text{U}$  y  $^{229}\text{Th}$ , para posteriormente llevarlas hasta sequedad. El residuo así obtenido se disolvió en HCl 9M y se pasó a través de una columna de resinas de intercambio aniónico DOWEX 1X8, previamente acondicionada a ese medio ácido. De esta manera se obtuvo la separación del U, que quedó retenido en la columna, del Th, el cual permaneció en la solución. Tras una serie de lavados de la columna con HCl 9M, se eluyó el U usando  $\text{HNO}_3$  7.2M, desechando los primeros 20mL en el caso de que en la solución resultante apareciera un color amarillo indicativo de la posible existencia de trazas de Fe. Cuando la solución de U estuvo totalmente purificada, ésta se llevó casi a sequedad para la preparación de la fuente, la cual se midió por espectrometría  $\alpha$ . La fracción o solución de Th se llevó a sequedad, disolviéndose el residuo en  $\text{HNO}_3$  8M y purificándose en una segunda columna de intercambio aniónico con la resina DOWEX 1X8, previamente acondicionada a este medio ácido. Tras los correspondientes lavados, la fracción del Th se eluyó con HCl 9-10M y, al igual que se hizo para el U, se llevó casi a sequedad para la preparación de la fuente  $\alpha$  de medida.

Para preparar las fuentes de U y Th se ha seguido el método propuesto por Hallstadius (1984) para el electrodeposición de actínidos en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{-SO}_4\text{Na}_2$ . Con este método se obtienen rendimientos altos en el electrodeposición, así como fuentes que permiten obtener espectros alfa con buenas resoluciones en energía. El método se ha modificado en lo referente a la cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  añadida, a los valores de intensidad de corriente y al tiempo de electrodeposición (Martín Sánchez y Vera Tomé, 1992). Este método consiste en que a los 2-3 ml de solución U y Th, obtenidos después de llevarlas casi hasta sequedad, se les añade  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , evaporando seguidamente hasta total sequedad. El residuo así obtenido se disuelve con unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y unos mL de agua destilada, añadiéndole el indicador azul de timol. El electrolito se vierte en la célula electrolítica y se ajusta el pH entre 2.1 y 2.2 con unas gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El cátodo de la célula electrolítica es una plancheta de acero inoxidable de 25mm de diámetro sobre la que se efectúa el depósito. El ánodo es un hilo de platino (Beesley et al. 2009)

Las fuentes se midieron en la Universidad de Extremadura y en el CIEMAT, utilizando espectrómetros alfa con detectores de tecnología plana implantada de Si. El análisis de los espectros se hizo mediante las técnicas estandarizadas en cada uno de los laboratorios (Martín Sánchez et al., 1992)

Por otra parte, la determinación de las edades mediante el método U-Th está basada en el crecimiento del Th a partir de la desintegración de sus progenitores, el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{238}\text{U}$ . Dicho crecimiento viene descrito por las ecuaciones de Bateman (Krane, 1988). Suponiendo que inicialmente no existe  $^{230}\text{Th}$  en la muestra, la actividad del mismo al cabo de un tiempo  $t$  viene dado por la ecuación [2]

$$^{230}\text{Th} = ^{238}\text{U} \left(1 - e^{-\lambda_{230}t}\right) + \left(^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}\right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}\right) \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}\right) \quad [2]$$

Donde,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  son las actividades por Unidad de masa de cada radionucleido, y  $\lambda_{230}$  y  $\lambda_{234}$  son las constantes de desintegración radiactiva del  $^{230}\text{Th}$  y del  $^{234}\text{U}$ , respectivamente. En esta expresión se ha tenido en cuenta que los períodos de semidesintegración de los radionucleidos intermedios en la cadena de desintegración,  $^{234}\text{Th}$  y  $^{234}\text{Pa}$ , son muy pequeños comparados con los de los progenitores.

La expresión anterior suele reescribirse en forma de relaciones de actividad, obteniéndose la ecuación [3] o la [4]:

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}} + \left(1 - \frac{1}{\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}}\right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}\right) \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}\right) \quad [3]$$

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} = \left(1 - e^{-\lambda_{230}t}\right) + \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} - 1\right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}\right) \left(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}\right) \quad [4]$$

De esta forma, determinando la relación de actividad actual  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  ó  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , junto con la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , en una muestra en la que se suponga que en el momento de formarse no contenía  $^{230}\text{Th}$ , es posible determinar el tiempo transcurrido desde su formación, utilizando las expresiones [3] ó [4], respectivamente.

Cuando el tiempo es inferior a 30 ka,  $\lambda_{230}t \ll 1$  y la expresión [3] puede aproximarse reteniendo sólo el primer orden en t, quedando la ecuación [5]

$$\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \quad [5]$$

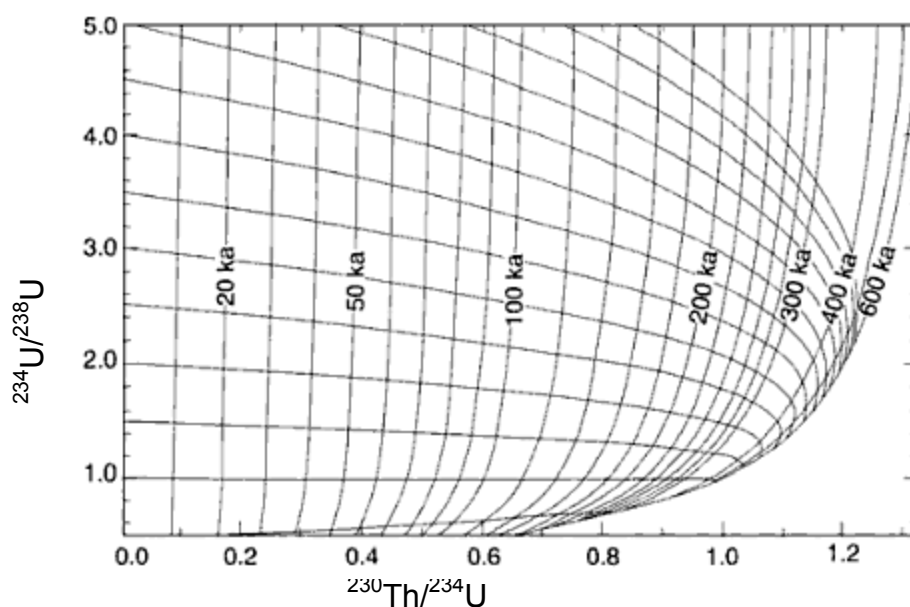
Donde se observa que la relación  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  no depende de la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

En este caso, para determinar el tiempo transcurrido desde la formación de la muestra sólo se necesita conocer la relación de actividades  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , y para calcular la incertidumbre asociada se utiliza la expresión [6]

$$\delta t = \sqrt{\left(\frac{1}{\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} - 1}\right)^2 + (\delta RA)^2 \times \frac{1}{\lambda_{230}}} \quad [6]$$

Para edades superiores a 30 ka, una vez obtenidas las relaciones de actividad  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en el carbonato, se puede calcular la edad de la muestra utilizando la ecuación [3]. En esta ecuación el tiempo aparece dentro de funciones exponenciales (ecuación trascendente), así que para calcularlo es necesario recurrir a métodos aproximados, como son un método

gráfico o un método iterativo. En la Fig. 5. 7 se han representado las isócronas que se obtienen al representar la expresión [3] para diferentes valores de tiempo. Estas curvas relacionan las relaciones de actividad  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (AR) y  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  para diferentes tiempos. En dicha Fig. 5. se observa que, para tiempos inferiores a 30 ka, las curvas se convierten en rectas verticales, por lo que la edad es independiente de la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ . A medida que aumenta el tiempo, las isócronas aparecen cada vez más juntas, razón por la que, para tiempos superiores a 350 ka, hay dificultades para distinguir entre diferentes edades. Es frecuente introducir también en esta Fig. 5. las líneas casi horizontales que representan la variación de las relaciones de actividad  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  iniciales con el tiempo (Schwarcz, 1980). El método gráfico no permite mucha precisión y sirve para obtener una estimación de la edad del sistema, por lo que se utiliza un método iterativo que consiste en que, una vez estimada la edad por el método gráfico, se introduce como  $t$  en la expresión [3], modificándose el valor de  $t$  hasta obtener la igualdad a ambos lados de la ecuación.



**Fig. 5. 7.** Relación entre las relaciones de actividad  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  para un sistema cerrado, inicialmente carente de  $^{230}\text{Th}$ . Las líneas verticales son isócronas, mientras que las horizontales muestran cambios en la evolución de la actividad para diferentes relaciones  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (Heijnis, 1995)

Para determinar la incertidumbre asociada a la edad se utiliza la expresión [3], obteniendo el intervalo de edades entre el valor mayor de la relación de actividad  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y el menor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ; y la menor relación de actividad  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  con el mayor valor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ . Debido a los períodos de semidesintegración de los isótopos que intervienen en las expresiones anteriores, el rango de aplicación de este método de datación va desde 2-3 ka hasta 350-400 ka, dependiendo de la concentración de U de la muestra.

**Para la determinación de las firmas isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ )** de la calcita de los travertinos se empleó una alícuota de muestra molida a un tamaño  $<60\mu\text{m}$ , la cual fue tratada con ácido fosfórico concentrado al 100 % durante 12h en un baño termostático a 25 °C

(McCrea, 1950). El  $\text{CO}_2$  desprendido se purificó mediante un sistema de trampas frías o mediante una columna cromatográfica (sistemas de flujo continuo de He), midiéndose posteriormente sus razones isotópicas en un espectrómetro de masas Finnigan MAT 251 o un Delta Plus XL. Las muestras con dolomita se trataron mediante el método de Al-Aasm's et al. (1990), que consiste en hacer un ataque secuencial con los siguientes pasos:

- 1) Obtener el  $\text{CO}_2$  liberado de la calcita, que sería sólo el liberado hasta las 2 primeras horas de reacción a 25 °C.
- 2) Eliminar el  $\text{CO}_2$  producido por la mezcla del final del ataque de la calcita y el inicio del de la dolomita o protodolomita. Es decir, el gas liberado entre las 2 h y las 24 h siguientes, utilizando ácido fosfórico a 25 °C.
- 3) Obtener el  $\text{CO}_2$  liberado de la fracción dolomítica mediante el traspaso de los viales a unas condiciones de temperatura de 50 °C durante 12 h.

El  $\text{CO}_2$  “etiquetado” como calcita o dolomita, y aislado en viales independientes, se analizó mediante un sistema de flujo continuo (GasBench + IRMS) que permite el paso del  $\text{CO}_2$  + He por diferentes capilares, de modo que, en primer lugar, se eliminen los restos del agua (mediante capilares de Nafion) y, posteriormente, se separe el  $\text{CO}_2$  de otros gases contaminantes mediante una columna cromatográfica. Finalmente, el gas se introdujo en el espectrómetro de masas, arrastrado por una corriente de He, para su análisis isotópico. Todas las muestras se analizaron por triplicado. Los patrones internos Carrara, EEZ-1 y EEZ-10, previamente contrastados con los patrones internacionales NBS-18 y NBS-19, suministrados por la OIEA, se introdujeron cada 3 muestras; es decir, cada 9 análisis. El error experimental es <0,1 ‰ tanto para  $\delta^{13}\text{C}$  como  $\delta^{18}\text{O}$ . Las razones isotópicas de la calcita se calcularon considerando un factor de fraccionamiento de 1.01044 producido a 25 °C (Kim y O'Neil, 1987)

### 5. 3. CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA Y MINERALÓGICA

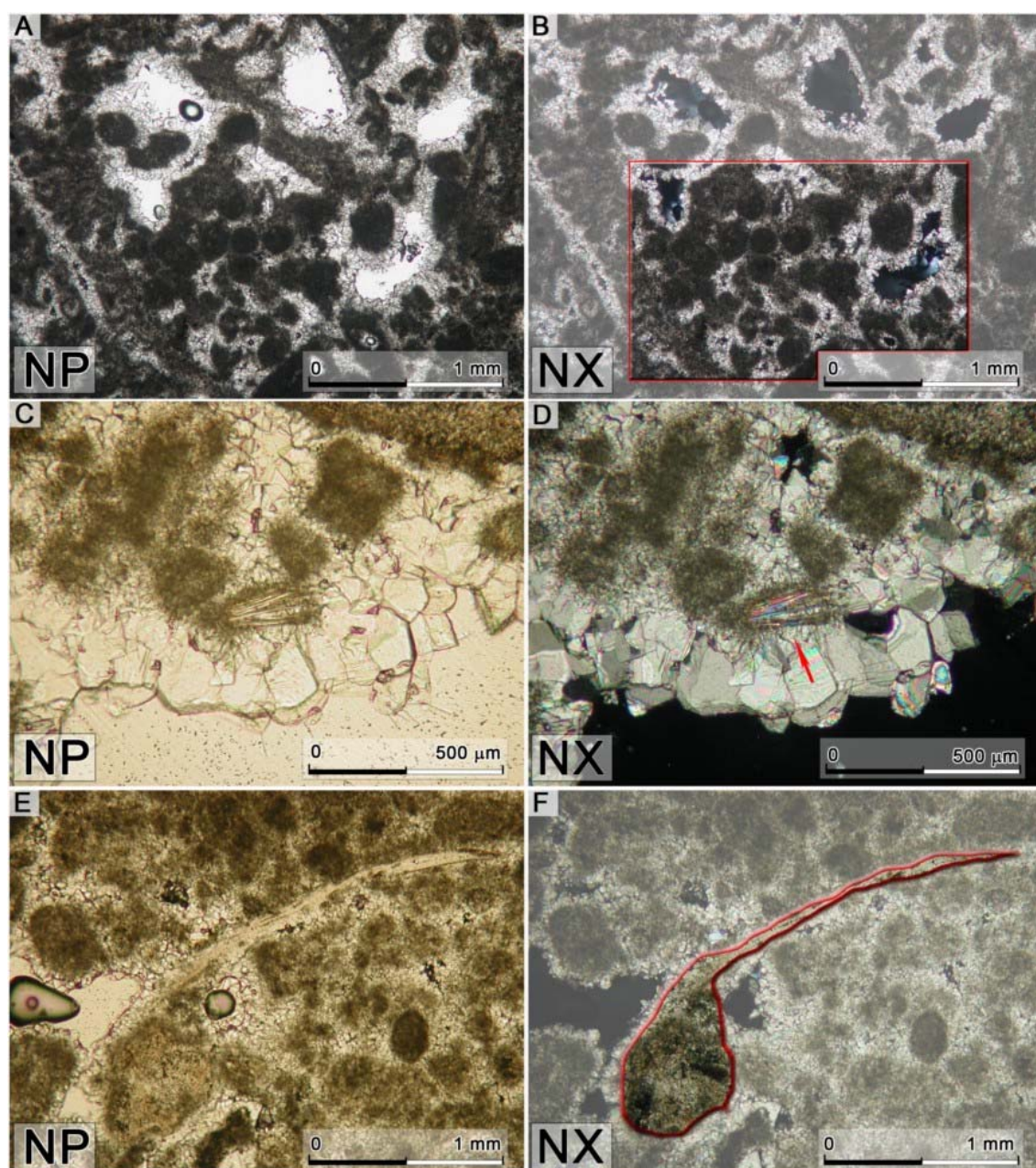
#### 5. 3. 1. Caracterización Petrográfica General

El estudio petrográfico ha permitido analizar la textura que presentan los travertinos del Sistema Termal de Alicún de las Torres, e identificar la existencia de procesos diagenéticos que pueden aportar información sobre la historia geológica reciente del sistema (Chilingarian, 1992; Freytet, 1973; Gubler et al., 1967; Robin, 1972 a; Robin, 1972 b). Además, se han podido identificar las fases minerales que acompañan, como accesorios, a la precipitación de la calcita, complementando, de este modo, el estudio por DRX.

El **perfil S-1** comienza con unas muestras, S1-10 y S1-90, con texturas pelmicríticas (Folk, 1959; Folk, 1962), constituidas fundamentalmente por peloides subesféricos de un tamaño comprendido entre 150 y 300µm. Estos peloides se disponen en agregados, dando lugar a una típica estructura *clotted*<sup>1</sup>, muy frecuente en travertinos similares (Pentecost, 2005) (Fig. 5. 8 A y B). De manera adicional se encuentran pequeños elementos aloquímicos esqueléticos, como restos de bivalvos (Fig. 5. 8 E y F), y algunas estructuras no esqueléticos de tipo oncolítico. También se observan pequeños fragmentos de cuarzo y micas (Fig. 5. 8 C y D). La matriz es fundamentalmente microesparítica, con un tamaño de cristal superior a 50µm. En estas muestras se pueden destacar los siguientes procesos diagenéticos: el neomorfismo agradante generador de la microesparita de la matriz; y, particularmente, los procesos de disolución que dan lugar a grandes poros de tipo *vug*, rellenos parcialmente por cementos gravitacionales, isopacos y en empalizada (Fig. 5. 8 C y D)

---

<sup>1</sup> *Clotted*: grumoso. En el contexto de este trabajo se refiere a texturas grumosas y equivalente a “clump” micrítico



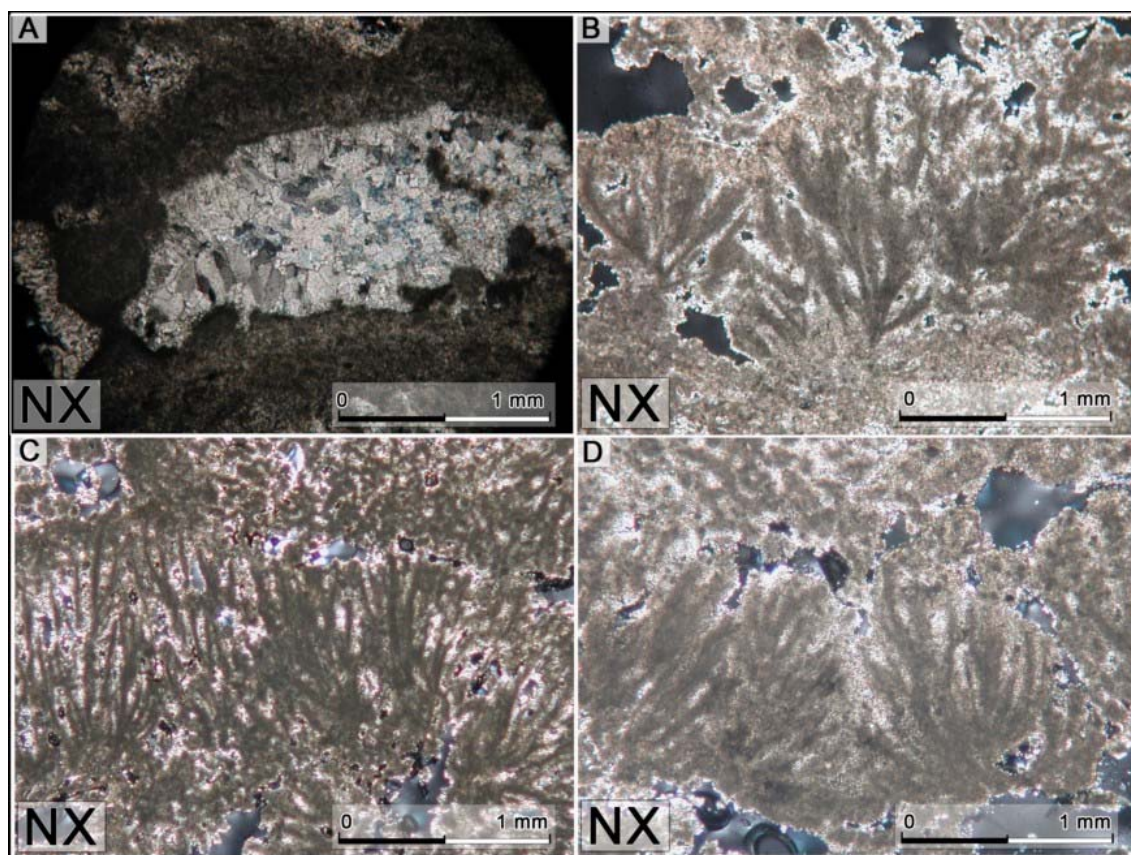
**Fig. 5. 8.** Fotomicrografías de las muestras del muro del perfil S-1: **NP**: Nícoles paralelos; **NX**: Nícoles cruzados. **A y B)** Estructura clotted. **C y D)** Cemento en empalizada y fragmento de moscovita. **E y F)** Matriz microesparítica, textura clotted y fragmento de bivalvo.

Las muestras del tramo intermedio del perfil presentan una ligera disminución del contenido en elementos aloquímicos, estando éstos constituidos casi exclusivamente por peloides de tamaño ligeramente superior (200-500  $\mu\text{m}$ ) a los de la base del perfil. Además, se observa un aumento de la proporción de la matriz, llegando a ser, en algunas muestras (p. ej. S1-170), el componente fundamental, por lo que se las puede considerar como matrizsostenidas. En ellas, la relación micrita/microesparita es mayor que en las muestras del tramo inferior y aparecen menos procesos de disolución, por lo que la porosidad es fundamentalmente primaria y del tipo inter e intragranular. El proceso diagenético fundamental que afecta a este tramo es la



cementación, que actúa rellenando la porosidad secundaria generada por disolución (Fig. 5. 9 A).

Hacia el techo del perfil, concretamente en las muestras S1-230 y 260, el contenido en matriz aumenta hasta llegar al 70 %. Además, en ellas se han encontrado las primeras estructuras tipo *shrub*<sup>2</sup> (Pentecost, 2005), las cuales generan una alta porosidad del tipo intragranular, la cual está parcialmente rellena por una matriz microesparítica (Fig. 5. 9 B, C y D). La fracción aloquímica de estas muestras está constituida fundamentalmente por pequeños peloides (100  $\mu$ m) procedentes de la dismantelación de los *shrubs* y, en menor proporción, por restos de extraclastos de cuarzo, algún fragmento micáceo y oogonios de carofitas. Sin embargo, estos elementos son más abundantes que en las muestras de la base del perfil. Los procesos de disolución tienen relativa importancia, y generan una elevada porosidad secundaria que es casi tan importante como la intergranular de origen primario.



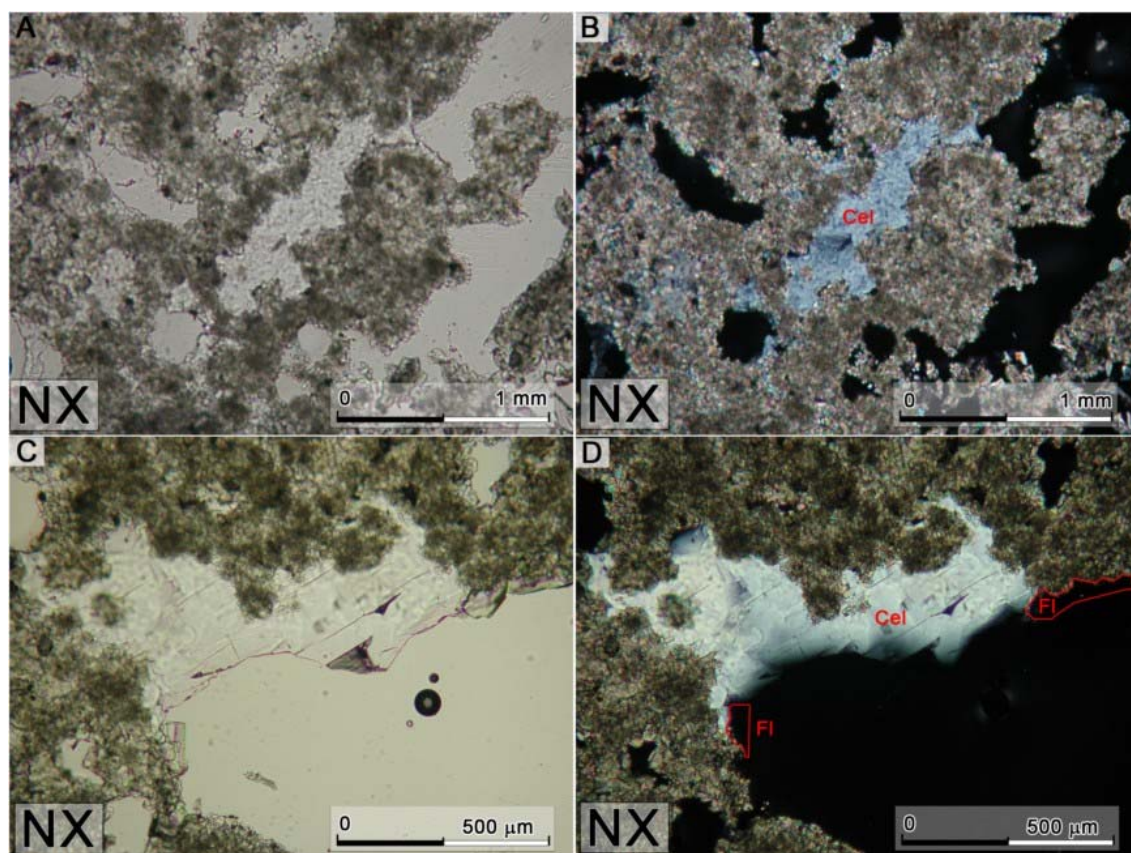
**Fig. 5. 9.** Fotomicrografías de las muestras de la parte media del perfil S-1: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A)** Porosidad de disolución rellena por cemento esparítico. **B, C y D)** Estructuras micríticas tipo *shrub* que generan una alta porosidad intragranular.

La muestra de la parte más alta del perfil (S1-330) contienen menor proporción de *shrubs* micríticos, y los peloides (150-300  $\mu$ m) vuelven a ser los componentes principales de la muestra, llegando a alcanzar el 40 % de la misma. La matriz esta constituida, casi en su

<sup>2</sup> *Shrub*: Arbusto. En el contexto de este trabajo equivale a texturas micríticas arborescentes



totalidad, por microesparita. También se observan esporádicamente zonas donde la porosidad intergranular se encuentra parcialmente rellena por celestina y fluorita (Fig. 5. 10 A, B, C y D).



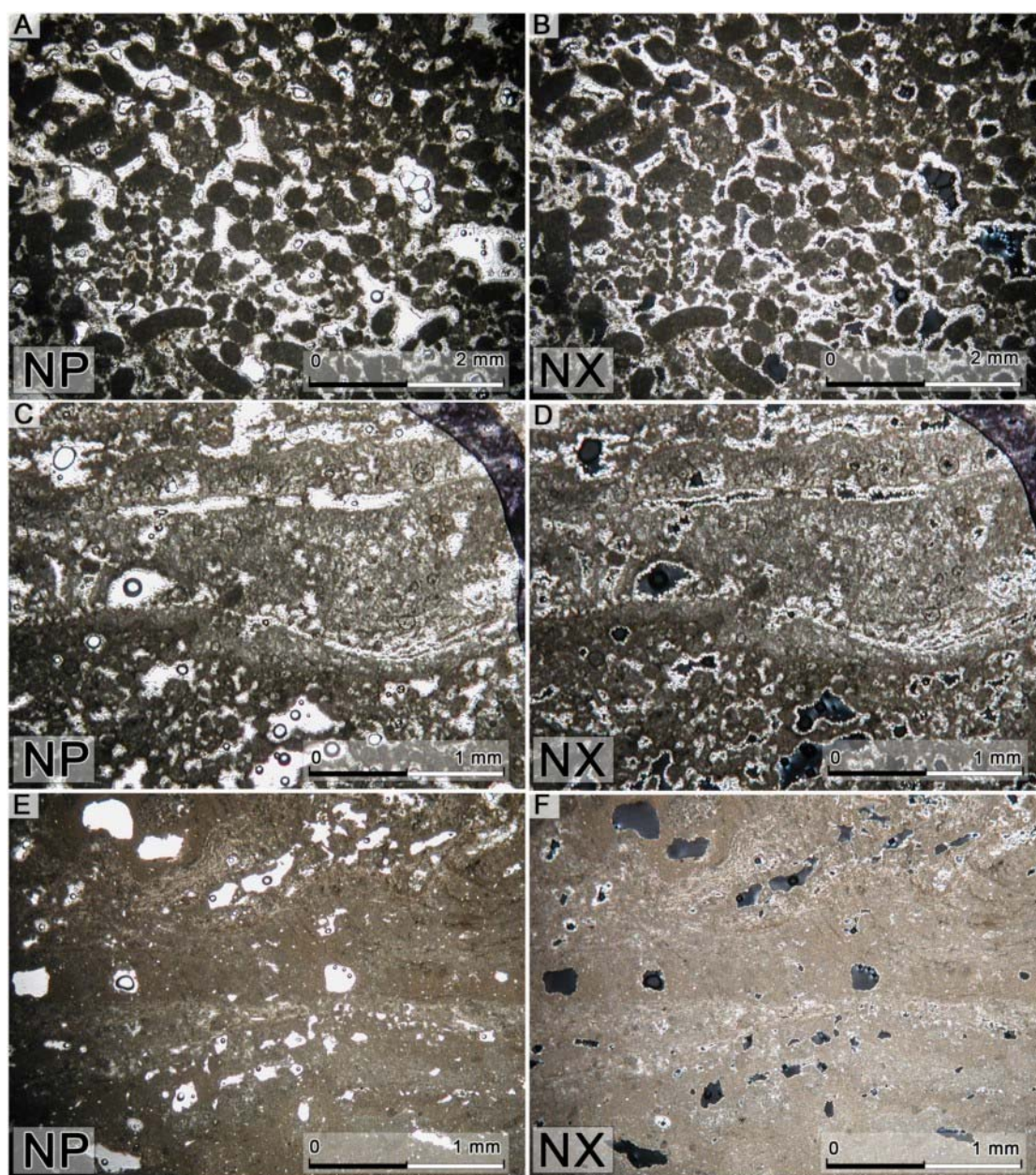
**Fig. 5. 10.** Fotomicrografías de las muestras de la parte alta del perfil S-1: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A y B**) Porosidad rellena por celestina secundaria (Cel). **C y D**) Celestina (Cel) y fluorita (Fl) secundarias, relleno la porosidad.

El tramo basal del **perfil S-5** está representado por las muestras S5-50 y S5-100, las cuales son matrizsostenidas y en las que predomina la matriz micrítica sobre la microesparita. En ellas destacan las estructuras micríticas tipo *shrub*. En cuanto a los elementos aloquímicos, los peloides son los que constituyen prácticamente el 100 % del esqueleto, presentando una morfología cilíndrica cuyo eje mayor puede alcanzar el mm de longitud, mientras que el menor no supera las 100  $\mu\text{m}$ . (Fig. 5. 11 A y B). La porosidad es principalmente primaria y del tipo intergranular, mientras que los procesos de disolución son casi inexistentes. En las zonas de las muestras donde estos procesos se observan, existe una porosidad de tipo *vug* que está parcialmente rellena por esparita de tipo gravitacional y en mosaico.

La muestra S5-150 presenta una mayor proporción de peloides subesféricos y ovoidales, con un radio máximo de 500  $\mu\text{m}$ . Junto a éstos, es frecuente encontrar pequeños fragmentos de cuarzo y micas. La matriz, fundamentalmente micrítica, presenta una textura tipo *clotted*. La porosidad de estas muestras tiene un carácter anisótropo y sigue las directrices del bandeo de la muestra, por lo que se puede definir como porosidad selectiva de fábrica (Fig. 5. 11 C y

D). Los principales procesos diagenéticos son los de disolución, los cuales han generado una porosidad tipo *vug*, la cual se encuentra tapizada por una generación de cemento esparítico con textura en empalizada y gravitacional. Por encima, concretamente en la muestra S5-200, el travertino presenta algo más de matriz microesparítica, destacando nuevamente la presencia de *shrubs* micríticos. Además, esta muestra tiene mayor porosidad secundaria por disolución de la matriz, mientras que los procesos de cementación son prácticamente inexistentes. La muestra S5-250 representa el final del tramo inferior del perfil, y se caracteriza por la ausencia casi total de granos (Fig. 5. 11 E y F). Esta muestra es totalmente matrizsoportada, siendo la matriz exclusivamente micrítica, sin procesos evidentes de neomorfismo alguno. Todas estas características permiten definir la muestra como un *mudstone* (Dunham, 1962), en la que los pocos granos existentes son pequeños fragmentos de cuarzo y micas, fundamentalmente. En ella, la porosidad es fundamentalmente secundaria con pocos procesos secundarios de cementación.

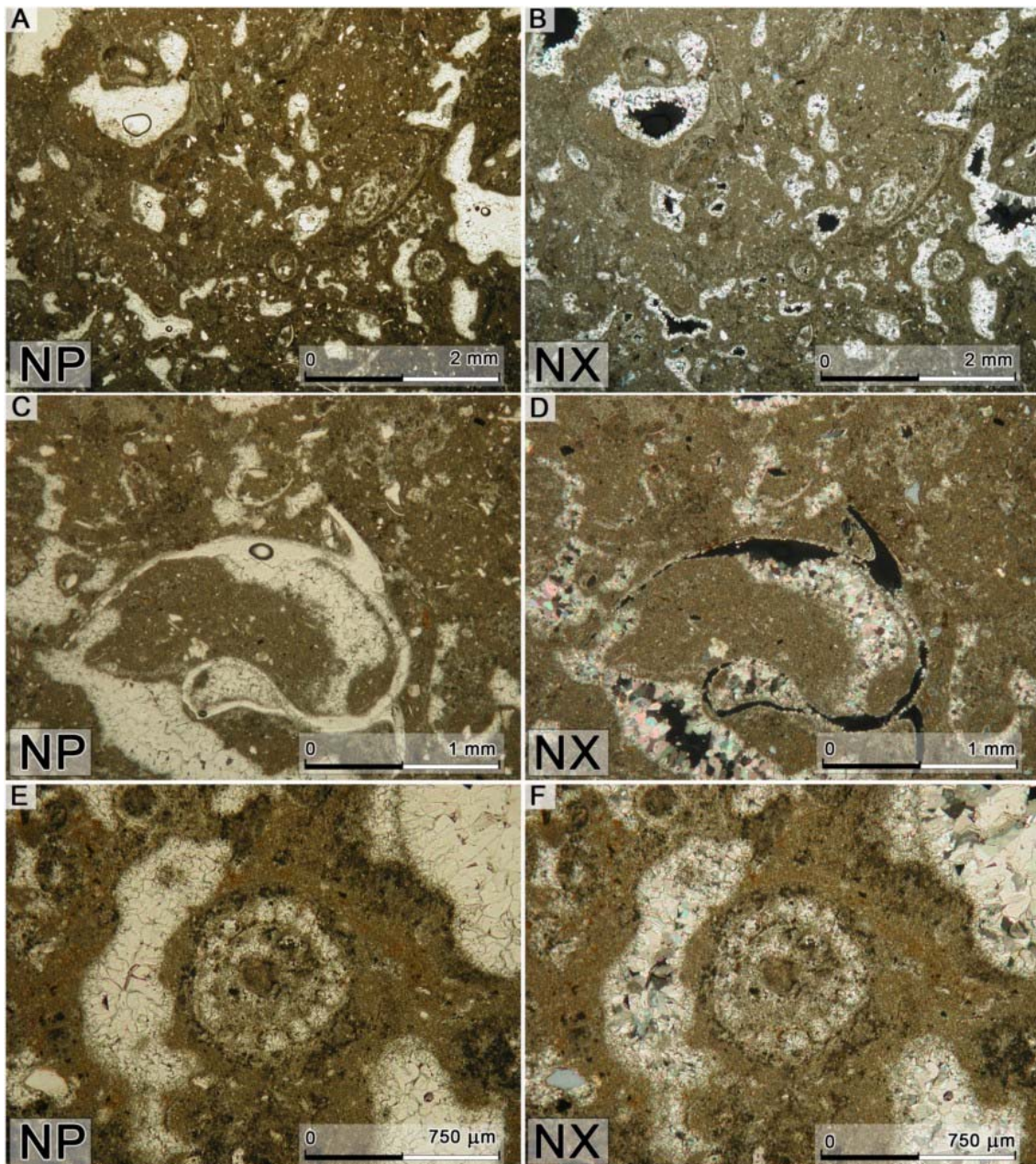




**Fig. 5. 11.** Fotomicrografías de las muestras de la parte inferior del perfil S-5: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A y B**) Peloides micríticos. **C y D**) Porosidad selectiva. **E y F**) Muestra matrizsoportada.

Desde la muestra S5-300 a la S5-450 (4 muestras) las texturas observadas son totalmente diferentes a las descritas hasta el momento, de manera que la fracción aloquímica es fundamentalmente heredada y constituida por una proporción elevada de fragmentos de cuarzo, micas, así como algún resto de bivalvo y abundantes oogonios de carofitas (Fig. 5. 12 C, D, E y F). Además, la matriz es eminentemente micrítica y más abundante que la fracción aloquímica. La porosidad es principalmente secundaria y generada por disolución de la matriz micrítica, encontrándose parcialmente rellena por cementos tipo *bladed* y en mosaico. (Fig. 5. 12 A, y B).

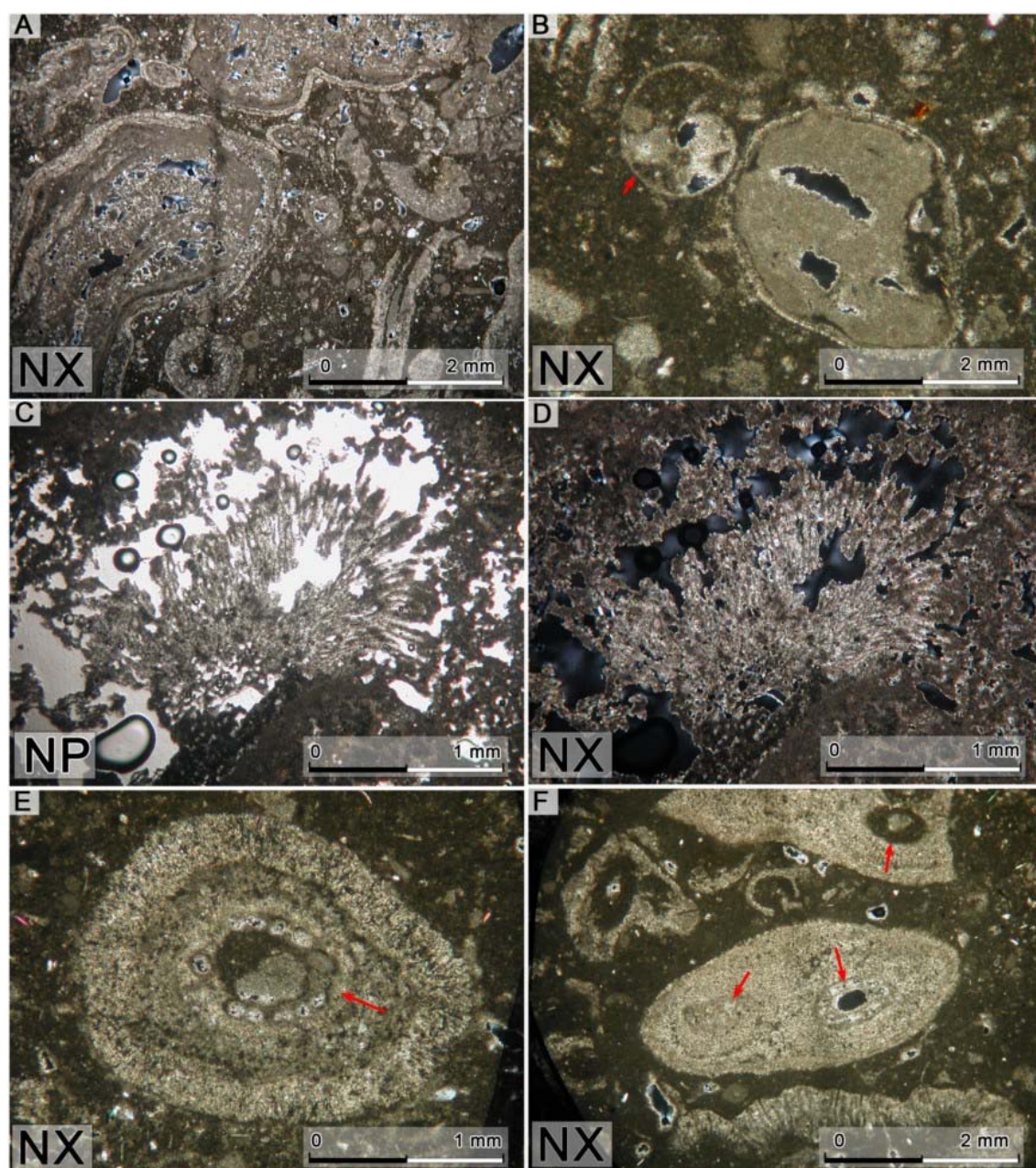




**Fig. 5. 12.** Fotomicrografías de las muestras de la parte media del perfil S-5: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A y B**) Porosidad parcialmente rellena de cemento bladed y en mosaico. **C y D**) Porosidad móldica parcialmente rellena de cemento esparítico. **E y F**) Oogonios de carofita.

Hacia la parte superior del perfil, concretamente en la muestra S5-450, se observa un nuevo cambio en las características texturales de los travertinos, pasando las muestras a ser granosostenidas, con un esqueleto compuesto fundamentalmente por intraclastos carbonatados y restos de gasterópodos (Fig. 5. 13 A y B) y estructuras oncolíticas, simples y compuestas (Fig. 5. 13 E y F). En la matriz no se observan signos evidentes de neomorfismo y nuevamente aparecen estructuras tipo *shrub*. En la muestra S5-500 disminuye la proporción de estructuras oncolíticas, pero los intraclastos siguen siendo el componente dominante, encontrando en su interior frecuentes peloides y zonas microesparitizadas. En la matriz siguen apareciendo frecuentes estructuras *shrub* (Fig. 5. 13 C y D)

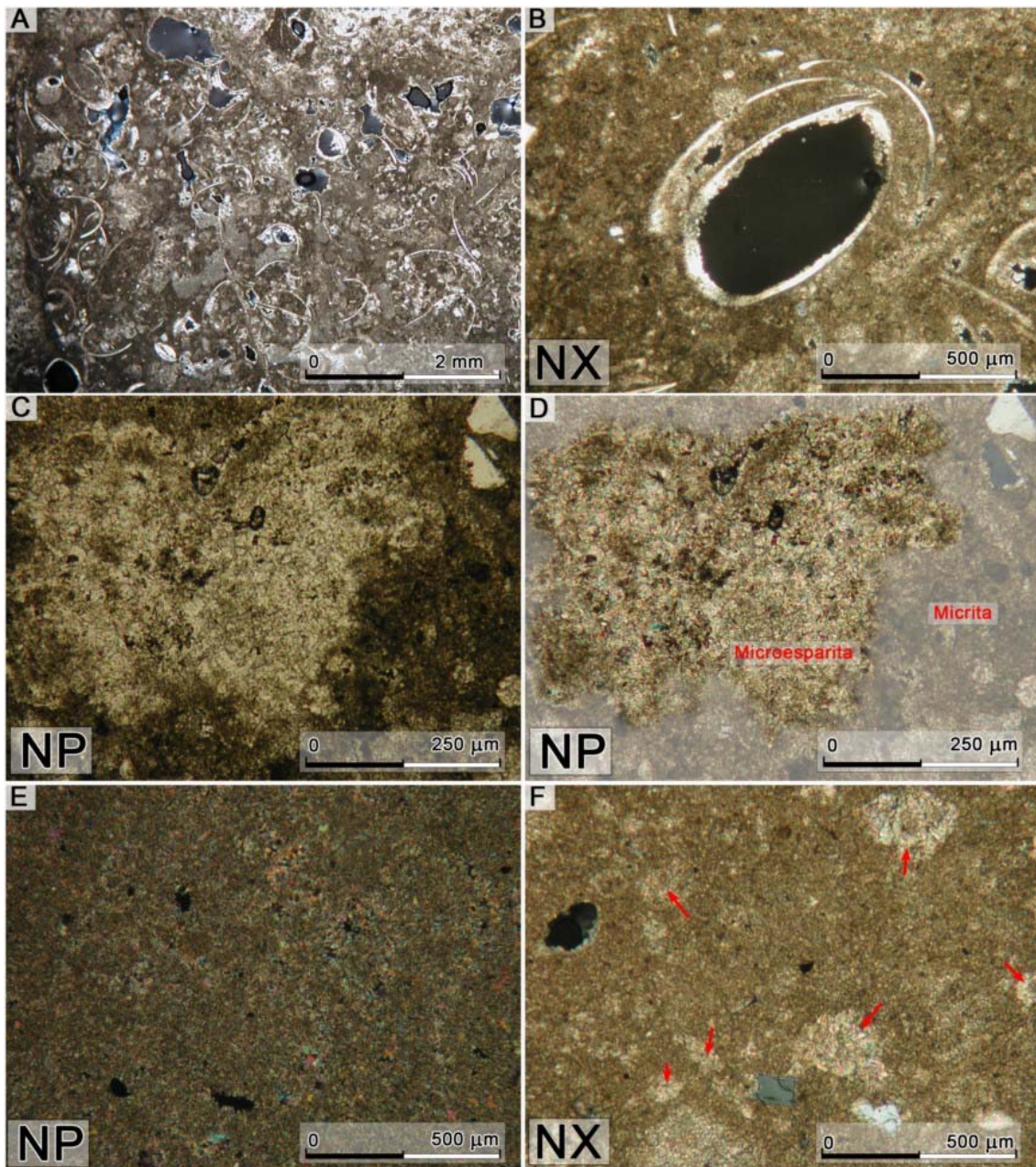




**Fig. 5. 13.** Fotomicrografías de las muestras de la parte media/alta del perfil S-5: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A y B**) Intraclastos carbonatados, que son muy frecuentes en este tramo, incluyendo restos de gasterópodos. **C y D**) Shrub micrítico. Obsérvese la alta porosidad intragranular resultante de estas estructuras. **E y F**) Estructuras oncolíticas simples y compuestas. Los núcleos de las mismas suelen estar constituidos por oogonios de carofitas.

En la muestra S5-550 el esqueleto está fundamentalmente compuesto por abundantes restos de bioclastos (Fig. 5.14 A) junto a peloides e intraclastos. En lo referente a los fragmentos heredados, son frecuentes los de cuarzo y moscovita. Además, la porosidad es fundamentalmente de tipo *shelter* y móldica (Fig. 5.14 B). A su vez, son frecuentes los procesos de neomorfismo agradante (Fig. 5. 14 C, D, E y F) en la matriz, eminentemente micrítica. Las muestras S5-600 y 650 representan la parte alta del perfil y se caracterizan porque su matriz vuelve a ser eminentemente microesparítica, mientras que la fracción aloquímica está constituida fundamentalmente por peloides, disminuyendo sustancialmente el contenido en fragmentos heredados.



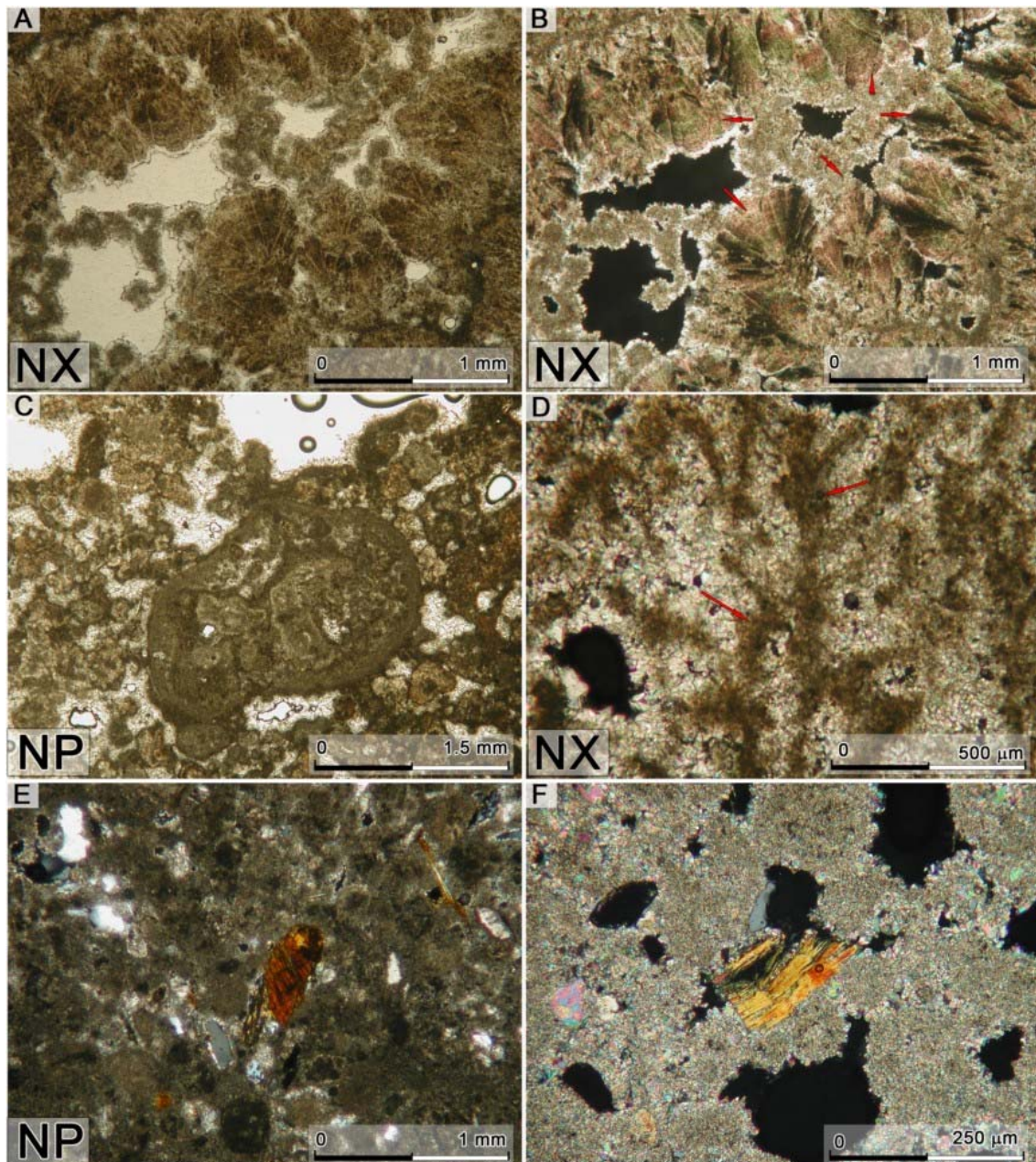


**Fig. 5. 14.** Fotomicrografías de las muestras de la parte alta del perfil S-5: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A)** Restos de bioclastos que forman parte del esqueleto de estas muestras. **B)** Porosidad móldica. **C, D, E y F)** Evidencias de los procesos de neomorfismo agradante.

El tramo inferior del **perfil S-6** está representado por las muestras S6-0 y S6-50, las cuales están caracterizadas por su bajo contenido en elementos aloquímicos, encontrándose menos de un 10 % de peloides. El resto de la muestra S6-0 está fundamentalmente constituido por un cemento fibroso radiado, en abanico, que es menos abundante en la muestra S6-50 (Fig. 5. 15 A y B). Estas muestras tienen una elevada porosidad primaria intergranular y, aproximadamente, un 5 % de porosidad secundaria, en la que es muy frecuente la existencia de cementos isopacos, que llegan a constituir el 30 % de la muestra. Por encima de éstas, concretamente en la muestra S6-100, se ha observado un aumento notable en el contenido de

la fracción aloquímica, compuesta, fundamentalmente, por peloides subesféricos de tamaño inferior a 1mm. Junto a estos peloides es frecuente la existencia de intraclastos carbonatados (Fig. 5. 15 C), entre los que se han identificado restos de cementos fibrosos y fragmentos de cuarzo, los cuales, en conjunto, constituyen más del 60 % del total de las muestras. La matriz existente es microesparítica, y son frecuentes los cementos isopacos que tapizan los poros de tipo *vug*, que son los que determinan la porosidad de la muestra. Este carácter eminentemente granosostenido del travertino no se observa en las muestras suprayacentes S6-150 y 200, en las que aumenta el contenido en matriz, bien sea microesparítica y/o micrítica, esta última formando *shrubs*. Éstos generan una elevada porosidad intergranular que está parcialmente rellena por microesparita (Fig. 5. 15 D). La fracción aloquímica está constituida, exclusivamente, por peloides subesféricos de un tamaño medio aproximado de 200  $\mu\text{m}$ . Por encima, concretamente en la muestra S6-250, aparece el tramo más siliciclástico de toda la Unidad Superior. En ella, los fragmentos constitutivos del esqueleto de la roca son fundamentalmente extraclastos de cuarzo, bastante angulosos, así como frecuentes biotitas y peloides carbonatados. (Fig. 5. 15 E y F). La matriz, en su mayor parte, es micrítica y se encuentra en una proporción aproximada de 30 %. La porosidad dominante es, en su mayoría, de origen secundario, y originada por disolución parcial de la matriz micrítica. La cementación existente en estas muestras es muy escasa.



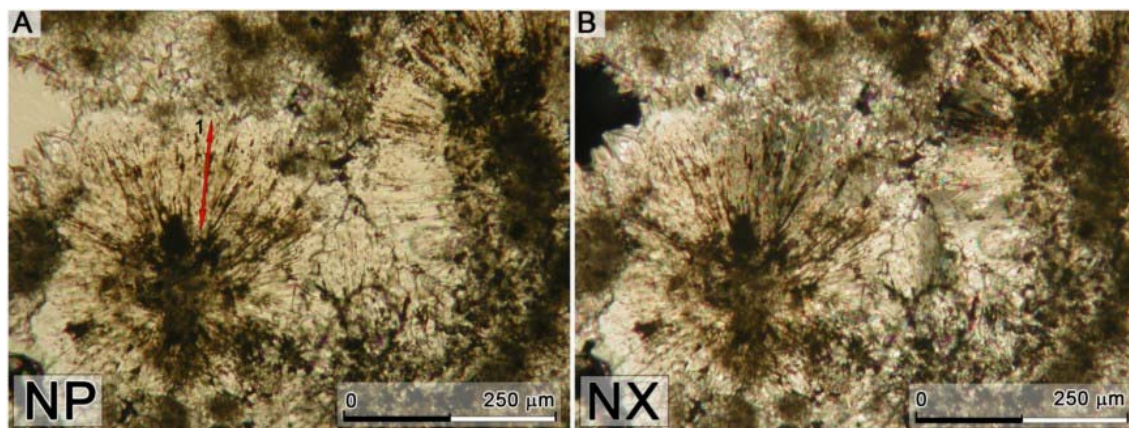


**Fig. 5. 15.** Fotomicrografías de las muestras de la parte baja del perfil S-6: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A y B**) Cemento fibroso-radiado formando abanicos. **C**) Intraclasto carbonatado. **D**) Shrub micrítico, en este caso la porosidad intergranular asociada a estas estructuras aparece rellena de microesparita. **E y F**) Elementos constitutivos del esqueleto del travertino, fundamentalmente fragmentos de cuarzo, biotitas y peloides carbonatados.

La parte intermedia del perfil S-6 está representada por las muestras S6-300, S6-350 y S6-400, las cuales presentan un aumento progresivo en el contenido de elementos aloquímicos, constituidos fundamentalmente por peloides, los cuales pueden representar hasta más del 50 % del total de las muestras. También son frecuentes los intraclastos carbonatados, que suelen incluir fragmentos de biotita y cuarzo. La fracción ortoquímica está formada fundamentalmente por una matriz micrítica y microesparítica y por una generación de cemento fibroso acicular que cementa los peloides del esqueleto (Fig. 5. 16). La porosidad disminuye al ir ascendiendo en el perfil hasta alcanzar, en las muestras más altas, un valor inferior al 20 %. A su vez, los



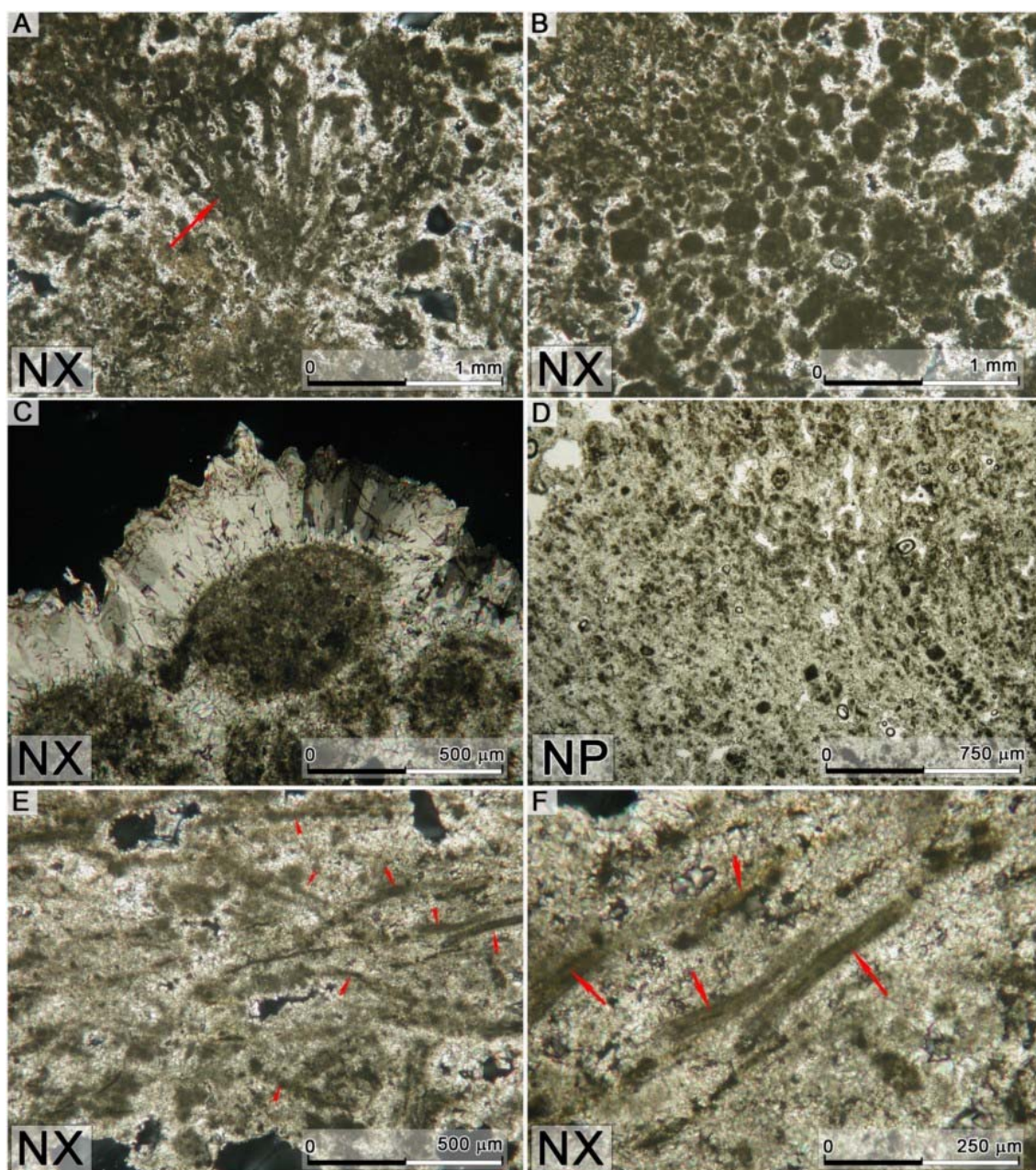
procesos de cementación son bastante escasos, excluyendo las muestras inferiores del tramo, en las que aparece el cemento fibroso anteriormente descrito. El cemento, cuando existe, es de tipo isopaco y mosaico. La muestra S6-500 es la que representa el techo del perfil S6 y comparte muchas características de las muestras pertenecientes al tramo intermedio, si se exceptúa el incremento notable de los procesos de cementación observados en ella, los cuales dan lugar a varias generaciones de cemento de tipo mosaico y fibrosoradiado (ver Fig. 5. 16)



**Fig. 5. 16.** Fotomicrografías de las muestras de la parte intermedia del perfil S-6: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A y B**) Cemento fibroso acicular que aparece uniendo los peloides del esqueleto.

Por otra parte, el **perfil I-2** representa la parte intermedia de la Unidad Inferior. Las muestras I2-0, 50 y 150 representan los primeros 150 cm. del perfil, y pueden clasificarse como granosostenidas, cuya fracción aloquímica está compuestas por peloides subesféricos, de entre 100 y 200μm de diámetro, y cilíndricos, de hasta 800μm de longitud. A su vez, son frecuentes los *shrubs* y las texturas tipo *clotted* (Fig. 5. 17 A y B). La relación entre los granos y la matriz va aumentando desde el inicio del perfil, representado por la muestra I2-0, hasta la muestra I2-150, en la que disminuye notablemente la presencia de *shrubs* micríticos, mientras que aumenta la cantidad de peloides. Además, los rellenos esparíticos en los poros vuelven a ser frecuentes (Fig. 5. 17 C). A partir del segundo metro del perfil (muestras I2-200 y I2-250) se observa una notable disminución de la relación entre los granos y la matriz, encontrando nuevamente muestras matrizsostenidas (Fig. 5. 17 D). La matriz en este tramo es fundamentalmente microesparítica, haciéndose más micrítica al ascender en el perfil. Las muestras I2-350 y I2-400 destacan por presentar un bandeo estructural más intenso que en las muestras descritas anteriormente, el cual está posiblemente originado por la presencia de cianobacterias con morfología cilíndrica (Fig. 5. 17 E y F). Estas cianobacterias, junto con los peloides, constituyen el esqueleto de las muestras pertenecientes a este tramo. Además, en ellas domina la porosidad primaria intergranular, con ligeras evidencias de una generación de porosidad fenestral. La parte superior del perfil está representada por las muestras I2-450 y 500, en las que aparecen peloides subesféricos y cilíndricos cementados por una matriz microesparítica. En este tramo, la relación entre granos y matriz es cada vez mayor, siendo la muestra I2-500 claramente granosostenida. La porosidad secundaria por disolución no es muy

intensa, predominando la intergranular de origen primario. Hay que destacar también la existencia de cemento fibroso rodeando los peloides, al igual que ocurre en otras muestras de la zona más inferior del perfil.

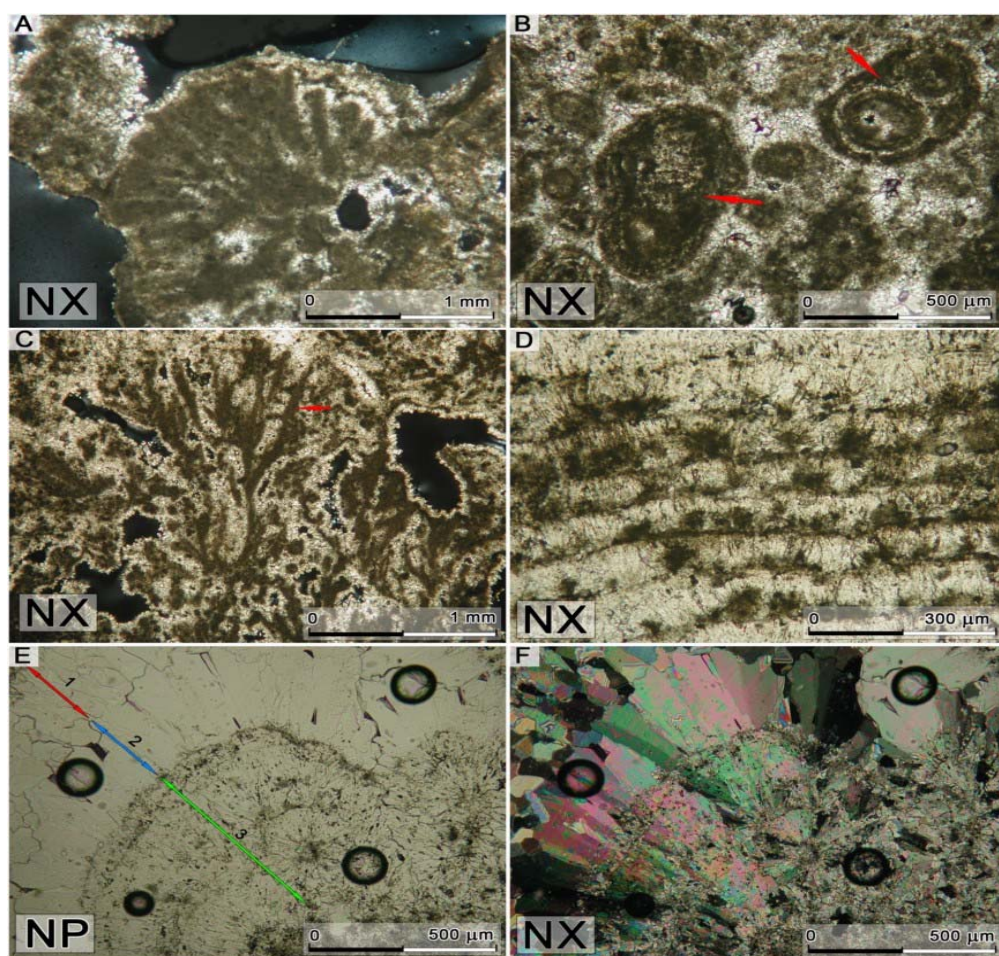


**Fig. 5. 17.** Fotomicrografías de las muestras del tramo inferior del perfil I-2: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A)** Shrub micrítico. **B)** Estructura clotted, formando un clump de micrita. **C)** Cemento en empalizada rodeando un peloide y rellenando un poro intergranular. **D)** Ejemplo de muestra matrizsostenida típica del perfil I-2, la matriz en este tramo es fundamentalmente microesparítica. **E y F)** Estructuras bandeadas generadas por la calcificación de cianobacterias

La muestra I3-0 representa el inicio del **perfil I-3**, y está compuesta por abundantes peloides, *shrubs* (Fig. 5. 18 A) y algunas huellas de actividad bacteriana similar a las encontradas en las muestras del final del perfil I-2. En la muestra domina la matriz sobre los elementos aloquímicos, siendo la primera fundamentalmente microesparítica. Por encima, la muestra I3-



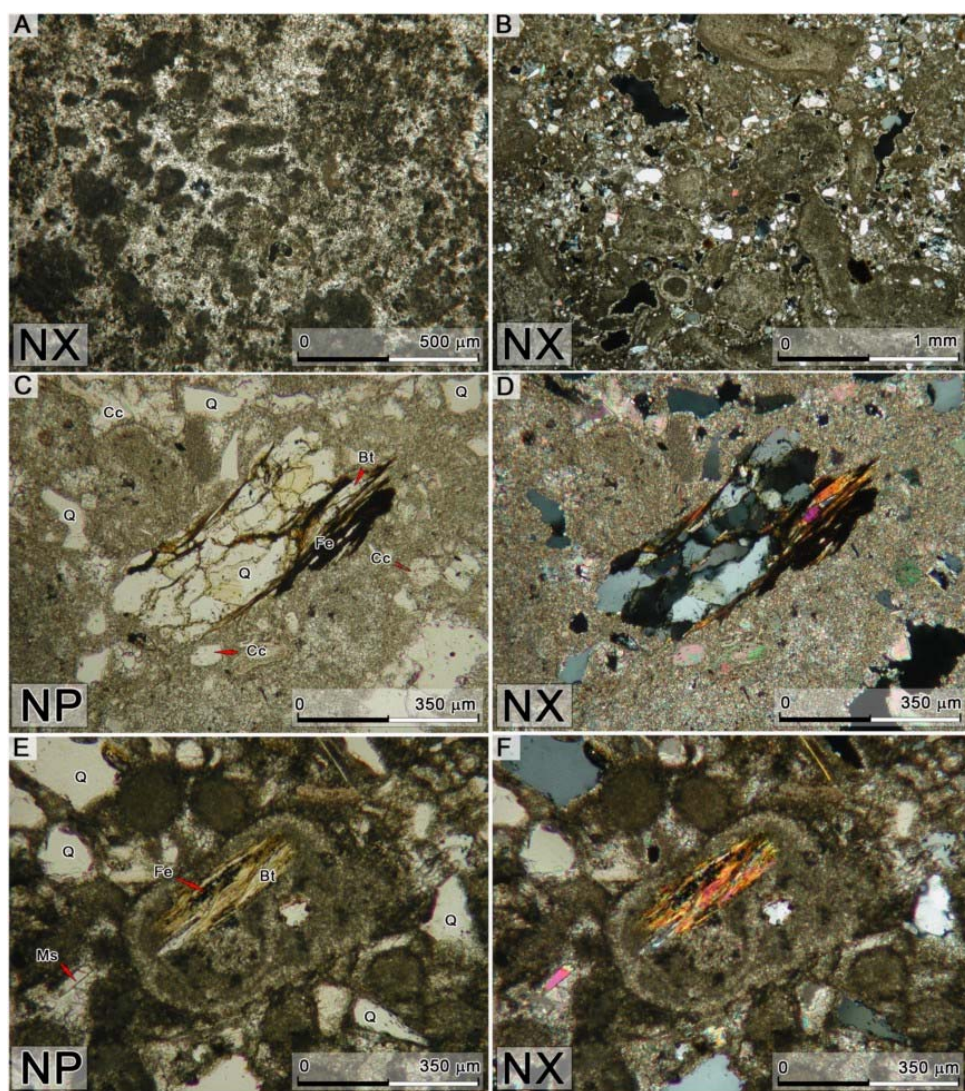
100 presenta una cantidad mucho mayor de granos, fundamentalmente estructuras oncolíticas y peloides subesféricos, los cuales predominan sobre la matriz microesparítica (Fig. 5. 18 B). El tramo intermedio, representado por la muestra I3-200, supone un cambio textural ya que en él se observan nuevamente los *shrubs* (Fig. 5. 18 C) descritos en parte inferior del perfil. La principal característica de esta muestra es el aumento de los efectos de los procesos de disolución, los cuales generaron poros milimétricos, normalmente rellenos de cementos fibrosos, *bladed* y en mosaico (Fig. 5. 18 E y F). Las muestras I3-250 y 300 presentan una notable disminución del tamaño de los cristales de la matriz, por lo que ésta es fundamentalmente micrítica. La fracción aloquímica está constituida fundamentalmente por peloides, muy micritizados, y fragmentos de cuarzo y moscovita. En estas muestras, los procesos de disolución siguen siendo importantes, generando grandes poros rellenos por cemento tipo *bladed* y fibroso. El último forma una textura bandeada en la roca (Fig. 5. 18 D). Los últimos 50cm del perfil, representados por la muestra I3-350, están constituidos por un travertino con una matriz exclusivamente micrítica, sin evidencias alguna de neomorfismo. Además, el contenido en granos es muy bajo, y éstos son básicamente peloides y algún fragmento de cuarzo y biotita. Del mismo modo, la cementación en mosaico y *bladed* sigue siendo la dominante y rellena parcialmente la porosidad, fundamentalmente secundaria.



**Fig. 5. 18.** Fotomicrografías de las muestras del perfil I-3: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. **A)** Shrub micrítico. **B)** Estructuras oncolíticas complejas y peloides micríticos. **C)** Shrub micrítico. **D)** Bandeado estructural entre micrita y microesparita. **E y F)** Cemento en mosaico (1), en empalizada (2) y fibroso (3), relleno un poro.



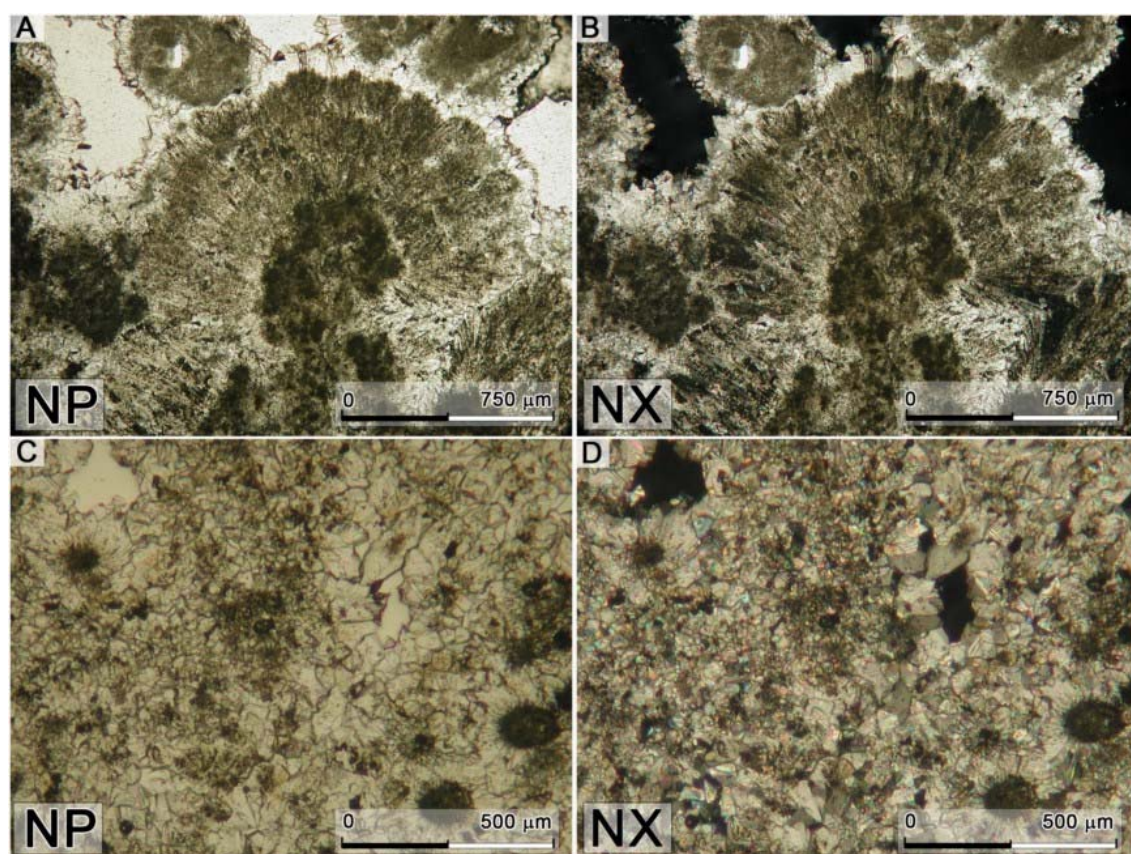
Por otra parte, el tramo inferior del **perfil M-1** está representado por las muestras M1-0 y 50. Ambas se pueden clasificar como pelsparitas con extraclastos de cuarzo (Folk, 1959, Folk, 1962), ya que la fracción aloquímica está constituida fundamentalmente por peloides subesféricos, con un diámetro aproximado de 100µm. Éstos están cementados por microesparita, con un tamaño de cristal ligeramente superior a 30µm (Fig. 5. 19 A). Además, la porosidad de este tramo es mayoritariamente primaria, de tipo intergranular y, en menor medida, secundaria. La muestra M1-100 se caracteriza por la existencia de una matriz micrítica sin procesos de neomorfismo agradante evidentes. Engloba numerosos extraclastos, fundamentalmente de cuarzo, mono y policristalino, micas y abundantes fragmentos de esquistos (Fig. 5. 19 B, C, D, E y F), los cuales, junto con los abundantes intraclastos carbonatados, forman prácticamente una calcarenita. Son también frecuentes los intraclastos de pelmicrita (Folk, 1959, Folk, 1962) similares a los que constituyen la mayor parte del tramo infrayacente. Los procesos de disolución son poco evidentes, por lo que la porosidad de estas muestras es fundamentalmente primaria.



**Fig. 5. 19.** Fotomicrografías de las muestras del muro y parte media del perfil M-1: **NP**: Nícoles paralelos. **NX**: Nícoles cruzados. Cc: calcita. Q: cuarzo; Fe: oxihidróxidos de Fe; Bt: biotita. **A)** Peloides subesféricos cementados por microesparita. **B)** Aspecto general de las muestras de la parte media del perfil I-2. **C y D)** Detalle de un fragmento de roca y de la textura general de las muestras de este perfil. **E y F)** Estructura oncolíticas con un núcleo múltiple compuesto por granos del esqueleto, oxihidróxidos de Fe, biotita y cuarzo.



Las muestras M1-150 y M1-200 representan la parte final del tramo intermedio del perfil. Las características de dichas muestras indican una vuelta a las condiciones iniciales de precipitación en dicho perfil, ya que tienen características análogas a las descritas para el tramo basal, eminentemente granosostenidas y formadas fundamentalmente por peloides subesféricos, de tamaño algo mayor ( $200\mu\text{m}$ ), los cuales, en conjunto, forman *clumps* micríticos, englobados en una matriz microesparítica. La porosidad primaria domina sobre la secundaria, y destaca la existencia de una generación de cemento fibroso (Fig. 5. 20 A y B), aunque los cementos predominantes son los de tipo isopaco y en mosaico. La parte alta del perfil está representada por las muestras M1-300, M1-350 y M1-400, las cuales presentan características similares a las del tramo inferior, con la salvedad de que la relación granos/matriz es muy inferior, ya que las muestras son fundamentalmente matrizsostenidas. En ellas, los peloides están cementados por esparíta en mosaico, la cual forma la mayor parte de la roca (Fig. 5. 20 C y D). Los procesos de disolución en este tramo son más intensos que en el anterior, por lo que existe porosidad secundaria fundamentalmente del tipo *vug*. No obstante, la porosidad primaria intergranular sigue siendo dominante. La cementación es muy intensa, mayoritariamente de tipo mosaico, acompañada por cementos fibrosos iguales a los descritos anteriormente.



**Fig. 5. 20.** Fotomicrografías de las muestras del techo del perfil M-1: **NP:** Nícoles paralelos. **NX:** Nícoles cruzados. **A y B)** Cemento fibroso-radiado que une los peloides del esqueleto. **C y D)** Cemento esparítico en mosaico y microesparítico uniendo peloides.

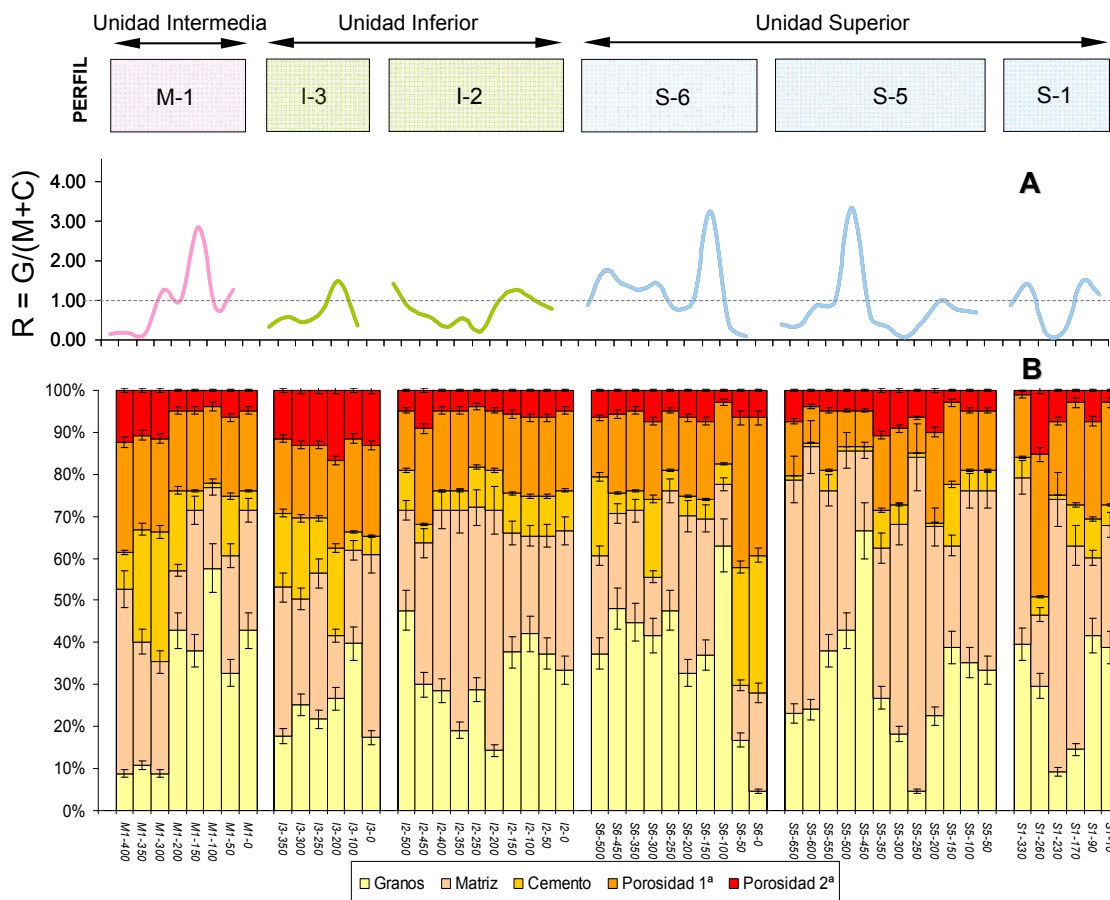
A modo de resumen, se puede concluir que, en general, los travertinos de Alicún de las Torres presentan una fábrica similar a la de la mayoría de los travertinos termogénicos estudiados en Europa (Buccino et al., 1978; Cipriani et al., Grasby et al., 2003; Lavrushin et al., 2006; Lombardo et al., 2001; 1972; Pedley, 2009; Pentecost, 1993; Pentecost, 2005; Savelli y Wedepohl, 1969). En ellos, el componente fundamental de la fracción aloquímica son los peloides micríticos, que se agrupan formando texturas tipo *clotted*. También son frecuentes, aunque en menor medida, las estructuras oncolíticas, simples y compuestas, así como extraclastos carbonatados. Como componentes no carbonatados consitutivos del esqueleto destacan abundantes cristales de cuarzo, biotitas, moscovitas y fragmentos de esquistos. Estos componentes extracuencasales proceden mayoritariamente de los relieves alpujarrides que limitan, por el sur, la zona de estudio. Además, en algunas muestras, hay que destacar la existencia de cristales secundarios de celestina y fluorita que rellenan los poros de los travertinos.

En cuanto a la composición de la matriz, hay que señalar que ésta es eminentemente micrítica y, generalmente, mayoritaria con relación a la proporción de granos constitutivos del esqueleto (Fig. 5. 21). Además, en la matriz, es frecuente la existencia de unas estructuras micríticas con formas arborescentes, características de los travertinos termogénicos (Chafetz y Guidry, 1999; Jones y Renaut, 2008; Marion et al., 1991), que son los denominados *shrubs* micríticos y que generan una alta porosidad intercrystalina. Estas estructuras suelen estar asociadas a la existencia, durante la precipitación, de procesos orgánicos (Chafetz y Guidry, 1999) y se suelen desagregar durante la acumulación de las sucesivas capas de travertino, formando los peloides y las texturas tipo *clotted* que constituyen la mayor parte del esqueleto.

La relación entre la fracción aloquímica (granos) y la ortoquímica (matriz y cemento) es generalmente inferior a 1, lo que nos indica que, dado la baja importancia que tienen los procesos de cementación, las muestras son fundamentalmente matriz-sostenidas, a excepción de 3 muestras pertenecientes a los perfiles S-5, S-6 y M-1 respectivamente, en las que la fracción aloquímica es dominante.

En cuanto a los procesos diagenéticos que han afectado a los travertinos es conveniente señalar que son muy escasos, destacando solamente los procesos de disolución que afectan a muchas muestras y que generan una porosidad secundaria que, en alguna de ellas, puede ser más importante que la propia porosidad primaria. Esta última es fundamentalmente de tipo intergranular e intracrystalina. La porosidad total estimada de las muestras oscila entre el 12 y el 40 % (Fig. 5. 21 B). Además de estos procesos de disolución, hay que destacar otros dos procesos diagenéticos: por un lado, la cementación que generalmente tapiza la porosidad secundaria, formando cementos de esparita, en empalizada o en mosaicos y, por otro, los procesos de neomorfismo agradante que tienen lugar en algunas muestras y que transforman

la matriz micrítica original en microesparita. Este último proceso es de menor importancia que los dos anteriores.



**Fig. 5. 21.** Gráfico resumen de las principales características petrográficas de los travertinos de Alicún de las Torres. **A):** representación gráfica de la evolución de la relación aloquímica/ortoquímica (R), donde: G: es el porcentaje estimado de la fracción aloquímica; M: es el porcentaje estimado de la matriz; C: es el porcentaje estimado del cemento. **B)** cuantificación estimada de los porcentajes de los principales componentes constitutivos de los travertinos. La cuantificación de cada componente se ha realizado empleando los diagramas de Terry y Chillingar (1955), mediante estimación visual al microscopio óptico. Las barras de error suponen el 10 % del valor cuantificado.

### 5. 3. 2. Caracterización Mineralógica General

La composición mineralógica global de las muestras, determinada por DRX, está recogida en las Tablas 5. 3 y 5. 4 y representada en la Fig. 5. 22.

**Tabla 5. 3.** Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras pertenecientes a la Unidad Superior de la formación de travertinos, determinada por DRX.

Unidad	Muestra	Calcita	Cuarzo	Yeso	Filosilicatos	Celestina
SUPERIOR	S1-10	98	2	N.D.	N.D.	N.D.
	S1-90	99	N.D.	1	N.D.	N.D.
	S1-170	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S1-230	92	2	6	N.D.	N.D.
	S1-260	91	2	7	N.D.	N.D.
	S1-330	97	N.D.	N.D.	N.D.	3
	S1-360	100	<1	N.D.	N.D.	N.D.
	S1-440	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S5-05	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S5-50	99	N.D.	1	N.D.	N.D.
	S5-100	95	2	N.D.	1	2
	S5-150	91	4	N.D.	5	N.D.
	S5-200	98	2	N.D.	<1	N.D.
	S5-250	97	2	N.D.	1	N.D.
	S5-300	95	3	N.D.	2	N.D.
	S5-350	97	2	N.D.	1	N.D.
	S5-400	97	2	N.D.	1	N.D.
	S5-450	88	5	N.D.	7	N.D.
	S5-500	97	2	N.D.	1	N.D.
	S5-550	97	3	N.D.	<1	N.D.
	S5-600	97	3	N.D.	<1	N.D.
	S5-650	98	2	N.D.	<1	N.D.
	S6-0	100	<1	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-50	100	<1	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-100	97	3	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-150	98	2	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-200	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-250	94	6	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-300	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-350	100	<1	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-400	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-450	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	S6-500	97	N.D.	N.D.	N.D.	3

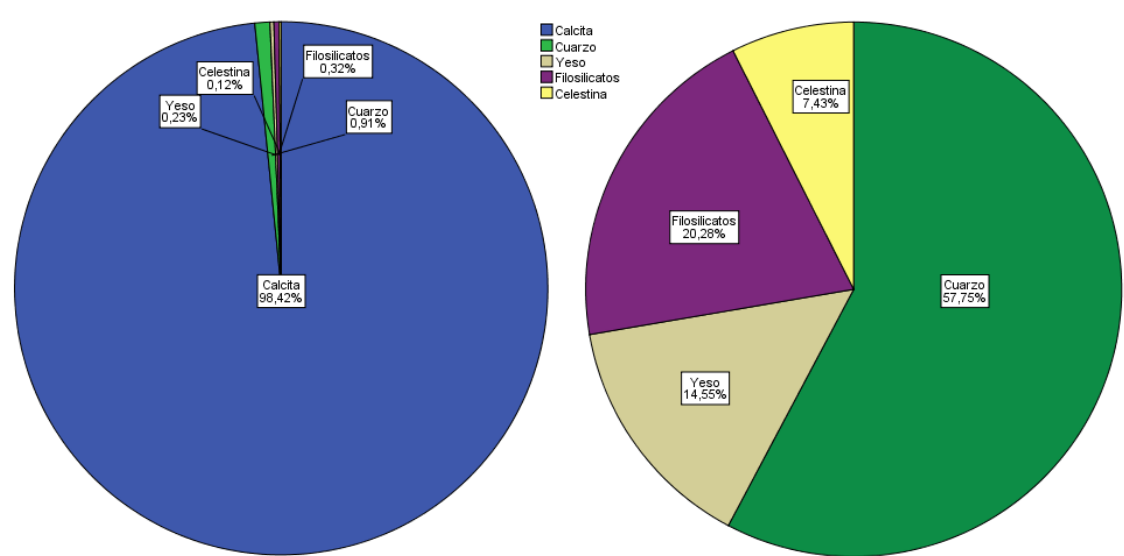
En las muestras en las que se ha identificado celestina, también aparece asociada fluorita en una proporción por debajo del límite de detección de la DRX. ND: no determinado por estar por debajo del límite de detección de la técnica.



**Tabla 5. 4.** Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras pertenecientes a las Unidades Intermedia e Inferior de la formación de travertinos, determinada por DRX.

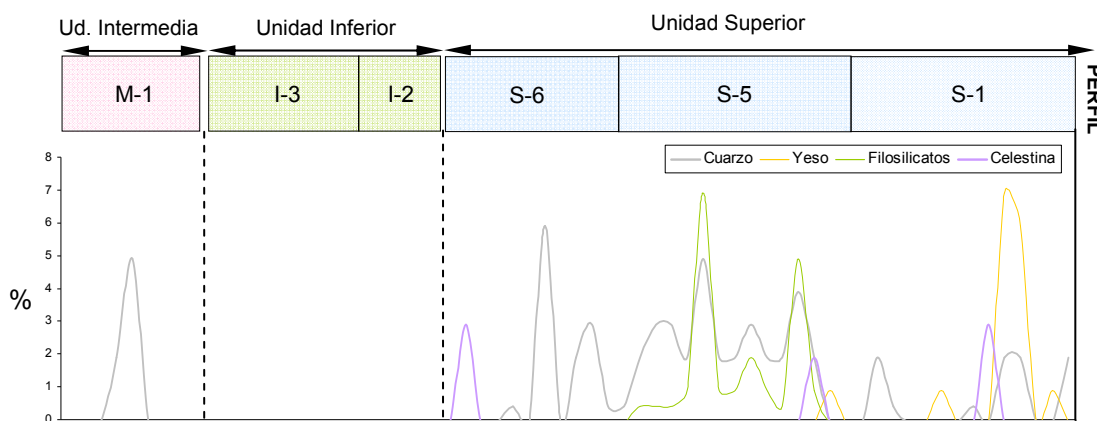
Unidad	Muestra	Calcita	Cuarzo	Yeso	Filosilicatos	Celestina
INFERIOR	I2-0	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-50	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-100	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-150	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-200	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-250	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-350	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-400	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-450	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I2-500	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-0	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-50	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-100	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-150	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-200	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-250	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-300	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	I3-350	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
INTERMEDIA	M1-0	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	M1-50	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	M1-100	95	5	N.D.	N.D.	N.D.
	M1-150	98	2	N.D.	N.D.	N.D.
	M1-200	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	M1-300	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	M1-350	100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

ND: no determinado por estar por debajo del límite de detección de la técnica.



**Fig. 5. 22.** Diagramas de sectores de la composición mineralógica de los travertinos de Alicún de las Torres. El gráfico de la derecha representa la composición de los minerales accesorios.

A partir de estos datos se comprueba que la calcita es el componente mayoritario de todas las muestras (>88 %), con una media superior al 98 % (ver Fig. 5. 22), siendo a veces el único componente. Como minerales accesorios se han identificado fundamentalmente cuarzo y, en menor proporción, yeso y filosilicatos. En sólo 3 muestras se ha detectado celestina y trazas no cuantificables de fluorita.



**Fig. 5. 23.** Representación del contenido en minerales accesorios determinado mediante DRX a lo largo de los perfiles estudiados.

Al analizar la Fig. 5. 23 se observa que los perfiles de la Unidad Superior (S-1, S-2 y S-3) son los que presentan una mineralogía de accesorios más variada. En estos perfiles destaca la existencia de yeso, localizado exclusivamente a la parte inferior la Unidad Superior, concretamente en todo el perfil S-1 y en el muro del S-5. Los filosilicatos, fundamentalmente, micas, sólo se han identificado en el perfil S-5. El cuarzo se ha identificado en casi todas las muestras de esta Unidad, en una proporción bastante constante y próxima al 5 %. La celestina, sin embargo, se ha detectado esporádicamente en los tres perfiles de la Unidad Superior y en una proporción inferior al 5 %. Por el contrario, en la Unidad Inferior, representada por los perfiles I-2 e I-3, no se ha detectado por DRX mineral accesorio alguno. Algo similar ocurre en el perfil M-1, donde en sólo 2 muestras se ha identificado solamente cuarzo en una proporción inferior al 5 %.

La segunda técnica usada para caracterizar la mineralogía de las muestras ha puesto de manifiesto que todas tienen un comportamiento térmico muy similar (Fig. 5. 24), presentando un fuerte pico endotérmico entre 750 y 800 °C, propio de la calcita, acompañado con la máxima pérdida de peso, que oscila entre el 38 y el 43 %, y que corresponde a la decarbonatación de dicho carbonato, según la reacción:  $\text{CaCO}_3 + \Delta Q \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Como se ha dicho anteriormente, este método ha permitido cuantificar el contenido en calcita de las muestras a partir del  $\text{CO}_2$  liberado, lo que ha servido, a su vez, para compararlo con la estimación semicuantitativa obtenida por DRX.

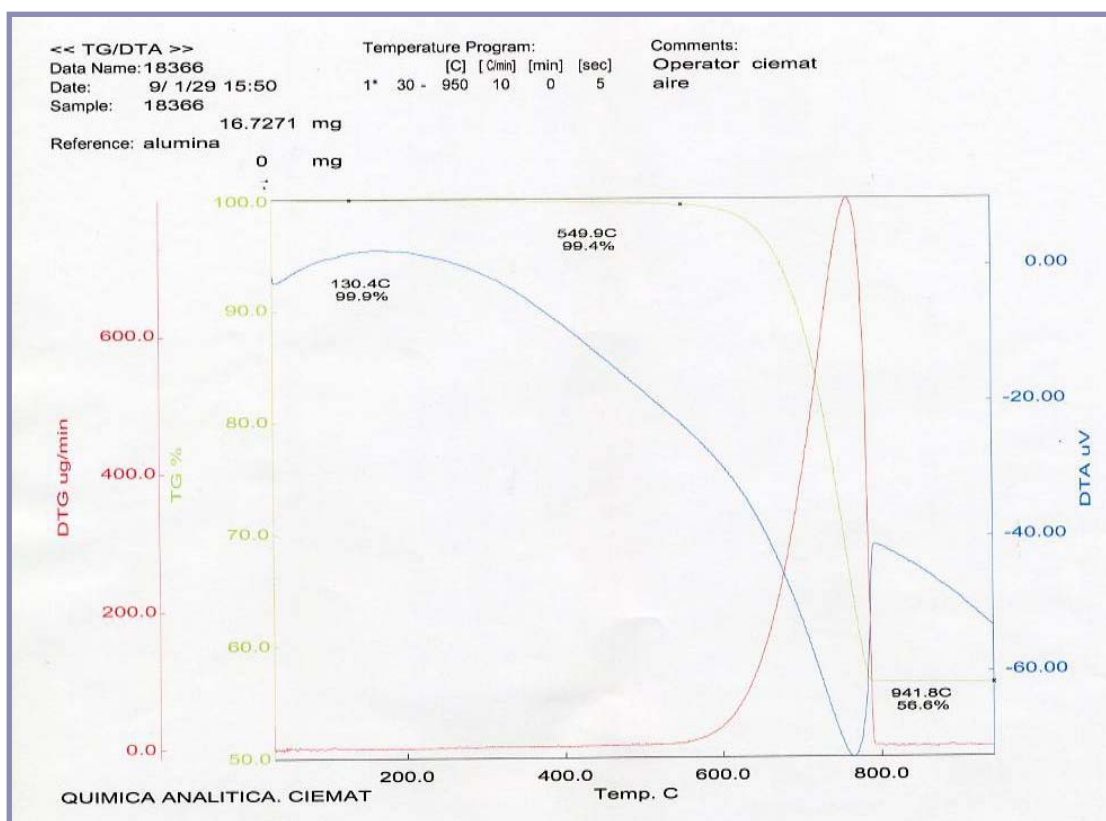


Fig. 5. 24. Diagramas de ATD/TG característicos de las muestras estudiadas. En rojo aparece la curva DTG que representa la derivada de la variación del peso en ug/min. En verde, la curva TG que representa la pérdida de peso de la muestra en %. En azul, la curva ATD que representa la gráfica de descomposición de la muestra, que es termosensible, en relación con el material inerte del aparato,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La representación gráfica del contenido en calcita así determinado en todas las muestras está recogida en la Fig. 5. 25, en la que se observa que éstas son bastante homogéneas, con un contenido medio ligeramente  $> 95\%$  y una variación entre el 88 y 99 %.

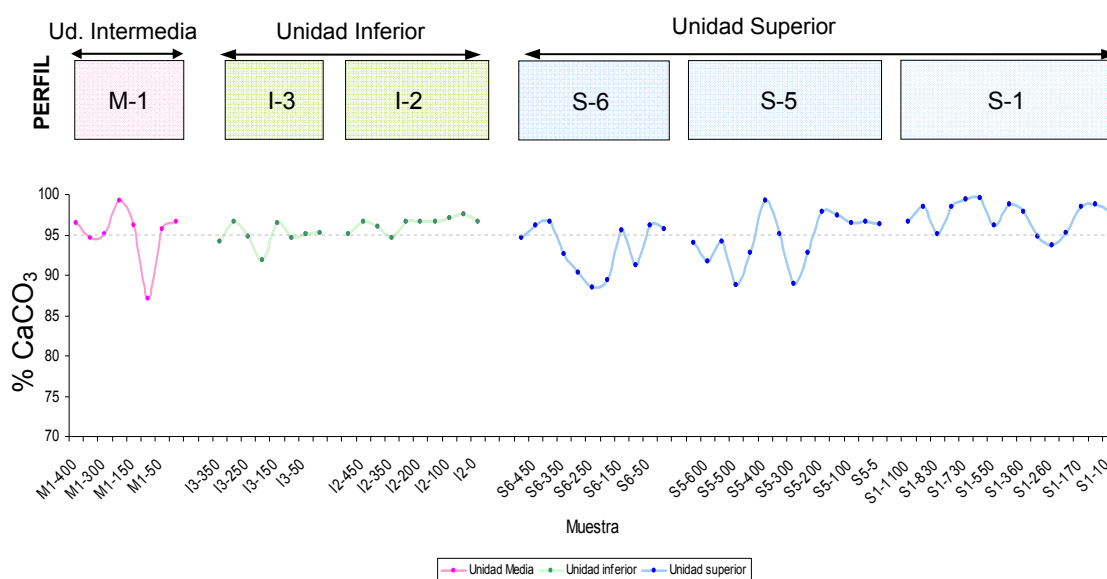


Fig. 5. 25. Resultados de la cuantificación de la calcita mediante TG en cada uno de los perfiles estudiados. La línea gris discontinua representa el valor medio calculado, que es ligeramente superior al 95 %.

En la Fig. 5. 25 destacan los valores bajos encontrados en la parte media del perfil M-1 y en la transición entre los perfiles S-5 y S-6, así como la homogeneidad que presentan los contenidos en calcita de las muestras pertenecientes a los perfiles I-2 e I-3 de la Unidad Inferior, cuyos valores, además de ser muy constantes, son ligeramente superiores al valor medio calculado para toda la formación.

Por último, al comparar los contenidos en calcita estimados por DRX con los calculados mediante TG se observa que, en general, los primeros son ligeramente superiores a los segundos, lo que es debido al límite de detección de la DRX, el cual impide la detección y cuantificación de la mayor parte de los minerales accesorios. Además, el error cometido en la cuantificación de la calcita suele ser proporcional al contenido en elementos menores y traza de la misma. No obstante, los valores medios de calcita obtenidos por ambas técnicas, 98.4 y 95.3 %, respectivamente, son del mismo orden de magnitud.

### 5. 3. 3. Caracterización Mineralógica y Textural de Detalle

Con el fin de estudiar con más detalle las texturas observadas en los travertinos mediante MO, así como en los minerales que los constituyen, las láminas delgadas y pulidas de las muestras se han observado también por MEB y analizado mediante EDX. Esta metodología, ha permitido, además, clasificar los minerales previamente identificados por DRX y MO, en función de su origen, en neoformados y heredados. Los minerales neoformados identificados han permitido establecer las condiciones físico-químicas de precipitación de los travertinos, mientras que los principales minerales accesorios heredados han permitido complementar el estudio hidrogeológico e hidrogeoquímico realizado (Prado et al., 2010 b)

Entre los minerales neoformados identificados (Figs. 5. 26 y 5. 27) destaca la calcita, mineral predominante en todas las muestras, y la que es la que aporta más información sobre los procesos diagenéticos que afectaron a los travertinos, así como su importancia relativa. Así, uno de los procesos diagenéticos más significativo que afectó a estos materiales es el neomorfismo agradante que modificó la matriz, originalmente micrítica, con cristales de tamaño inferior a 30µm (Coimbra et al., 2009; Loisy et al., 1999), en una matriz microesparítica, con cristales de mayor tamaño. (Fig. 5. 26 A). De acuerdo con Coniglio (1989), este proceso es bastante frecuente en materiales de este tipo, el cual, como el resto de procesos diagenéticos, puede modificar la signatura isotópica del carbono y del oxígeno (Sharp, 2007). Además, en las zonas de mayor tamaño de grano de las muestras son más abundantes los minerales accesorios heredados, fundamentalmente aluminosilicatos de Fe y Mg, así como fragmentos de cuarzo y otros minerales accesorios, como epidota, zircón, apatito y fragmentos de barita y baritocelastina (Fig. 5. 28). En la matriz micrítica se han identificado numerosas estructuras tipo *shrub* (Fig. 5. 26 B y D), las cuales originan una elevada porosidad intercrystalina y son indicativas de una importante actividad bacteriana durante la precipitación del travertino (Chafetz y Guidry, 1999; Palenzuela et al., 2008; Sharp, 2007). Además, hay que destacar que

se han podido identificar también las diferentes generaciones de cementos de calcita descritas en el estudio petrográfico, destacando los cementos fibrosos y los cementos en mosaico y columnares que rellenan algunos poros de los travertinos (Fig. 5. 26 C)

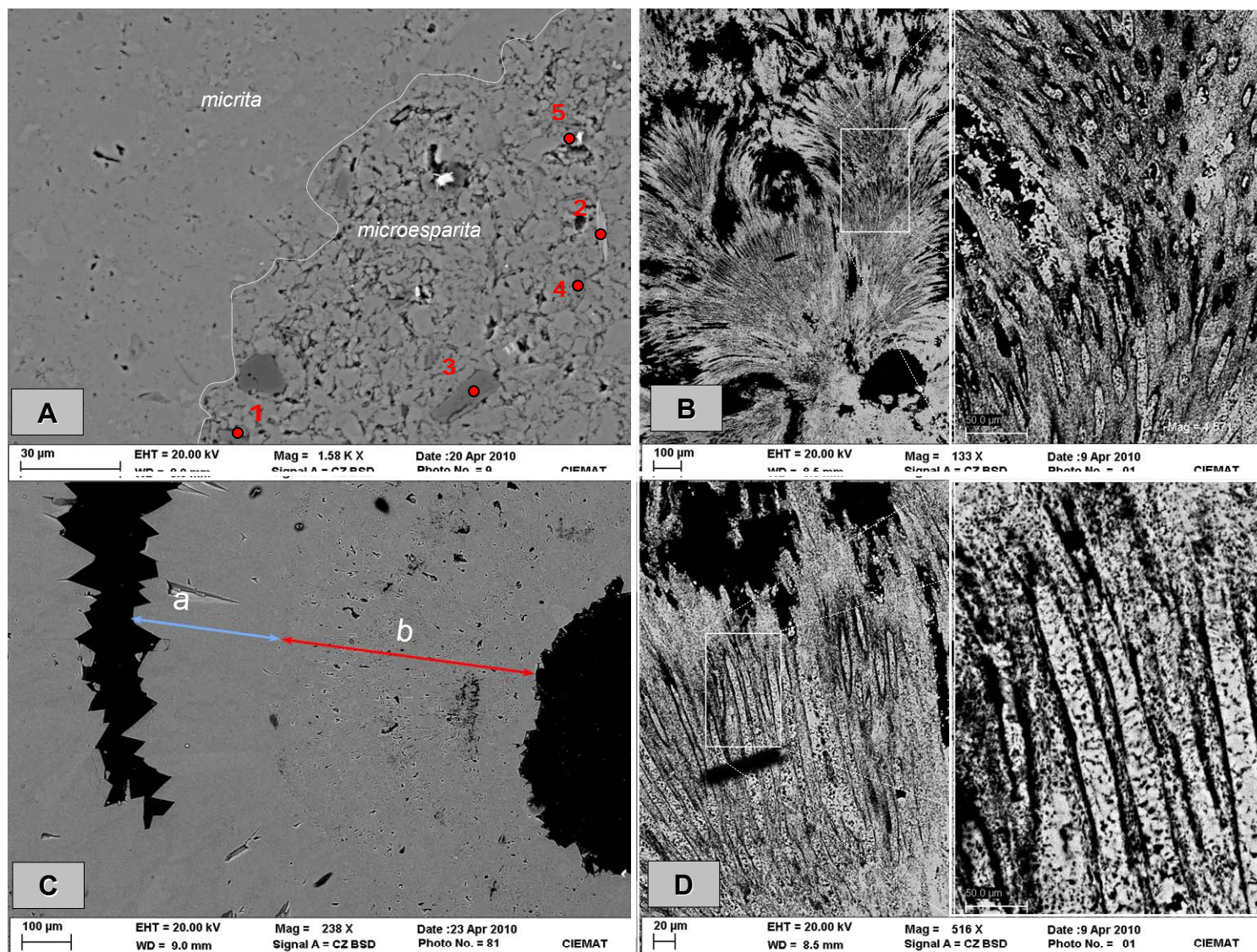
El resto de minerales neoformados son bastante escasos, entre los que destaca la celestina y fluorita (Figs. 5. 28 y 5. 29), aunque no están presentes en todas las muestra. Estos minerales se encuentran puntualmente en las zonas de mayor porosidad de los travertinos y relleno la porosidad intracristalina de la matriz de dichas zonas (Fig. 5. 27 A y B). Ambos minerales están siempre asociados, por lo que se les puede considerar, además de secundarios, paragenéticos. Estos minerales son los accesorios más importantes en las muestras de los perfiles de la Unidad Superior, sin que se hayan detectado en muestra alguna de las otras dos Unidades. Además de esta asociación, la celestina neoformada se ha identificado también relleno los espacios interlaminares de los cristales de biotita (Fig. 5. 30 A, B y C). Del mismo modo, además de la primera generación de fluorita, existe otra en la que este mineral no está asociado con la celestina, presentando un hábito en cubos, incipientemente corroídos, y que solamente se ha detectado en algunas muestras del techo de la Unidad Superior (Perfil S-6). Estos cristales se disponen a modo de guirnalda entre la matriz micrítica de las muestras y la calcita secundaria esparítica que rellena los poros de la roca (Fig. 5. 27 C y D). Este mineral, si bien no es de los más abundantes en este tipo de materiales, puede estar asociado con otros sulfatos, como la barita o el yeso, asociación descrita en otros ambientes mineralogénicos por (Barker et al., 2009, Gültekin et al., 2003, Levresse et al., 2003). En este sentido, conviene destacar que el yeso, detectado junto con la celestina por DRX, no ha sido identificado mediante SEM+EDX, lo que puede deberse a la abrasión de dicho sulfato durante la confección de las láminas delgadas.

La presencia puntual de yeso y celestina puede explicarse si se tiene en cuenta la naturaleza de las aguas del manantial de Alicún de las Torres, sulfatadas-bicarbonatadas cálcicas y ricas en Sr, y que están ligeramente subsaturadas con respecto a ambos sulfatos, pero muy cerca del equilibrio mineral (Prado et al., 2010 b). Por lo tanto, cualquier proceso de evaporación o enfriamiento podría causar la precipitación de dichas fases.

Para explicar la existencia del yeso cuando no está asociado con la celestina se pueden invocar los procesos de evaporación que tienen lugar durante la precipitación de los travertinos (Bargar, 1978, Malesani y Vannucchi, 1975, Pentecost, 1995). Además, la celestina es un mineral que se forma frecuentemente en materiales carbonatados, fundamentalmente cuando las aguas precursoras han interactuado con aragonito, mineral que suele albergar cantidades significativas de Sr (Finch et al., 2010, Hoareau et al., 2010), o en presencia de una actividad bacteriana intensa (Sanz-Montero et al., 2009).

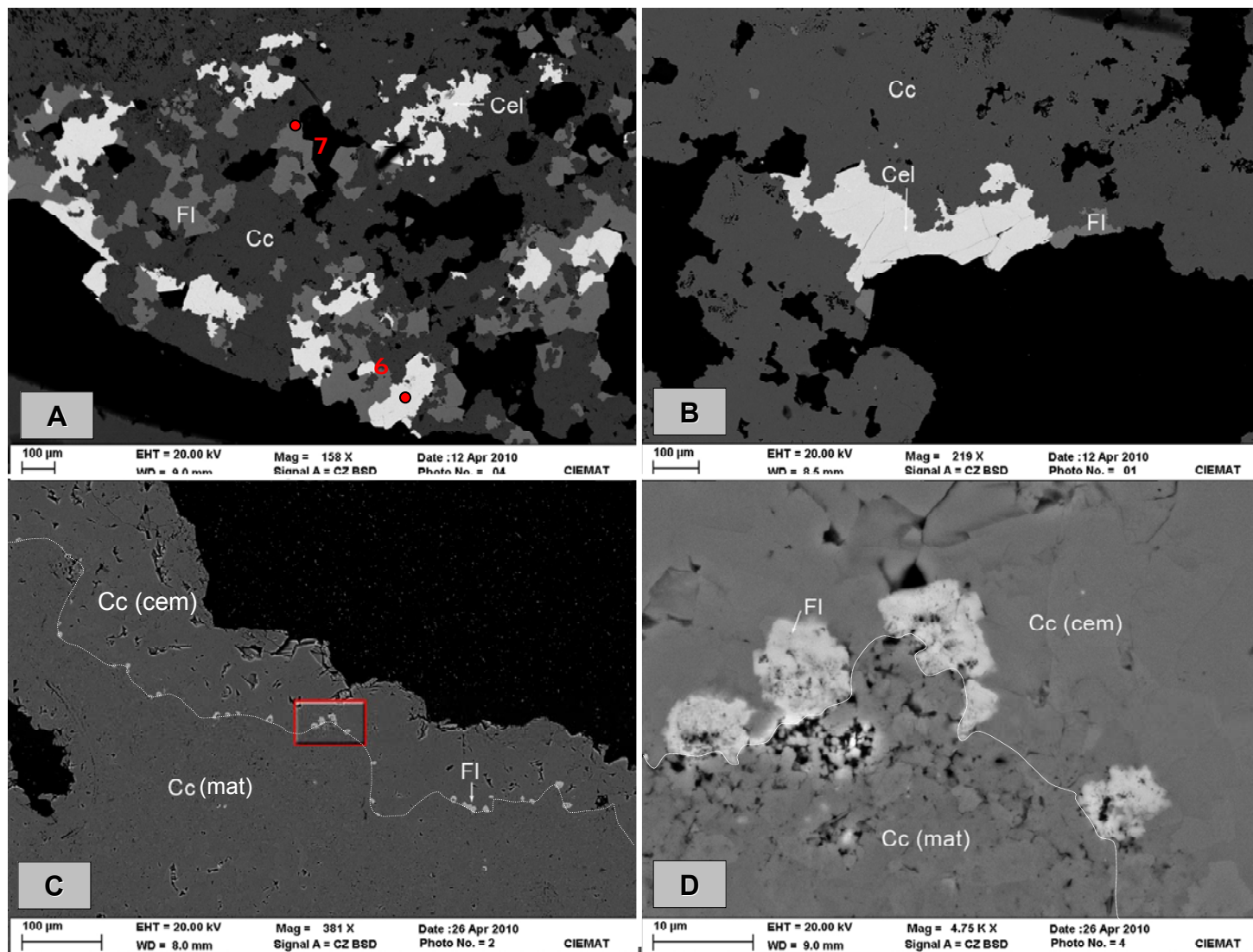
Por último, los elevados contenidos en F y en Ca de las aguas deben ser los causantes de la precipitación de los cristales secundarios de fluorita que, al igual que la celestina, también suele estar asociada con depósitos carbonatados (Barker et al., 2009, Gültekin et al., 2003, Levresse et al., 2003).





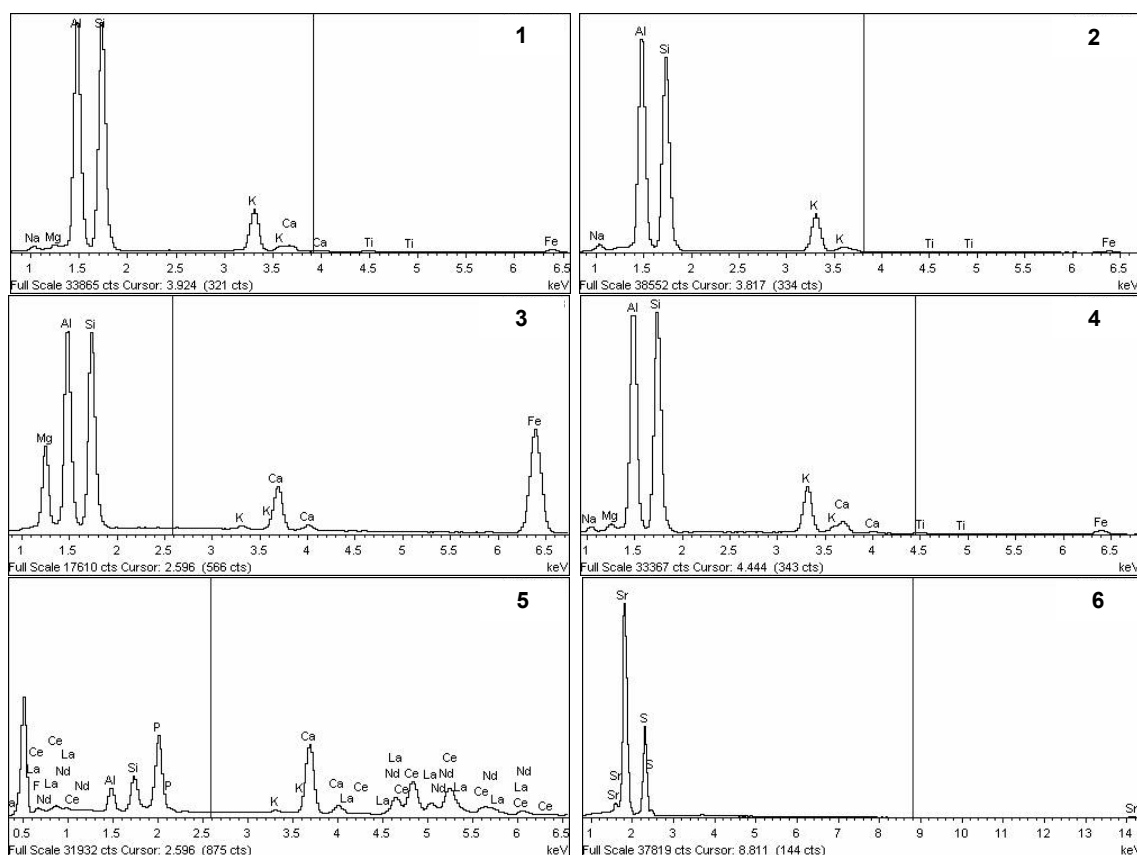
**Fig. 5.26.** Imágenes electrónicas en electrones retrordispersados de las características texturales más importantes de la calcita de las muestras de travertinos. A) Transición entre micrita y microsparita en una muestra perteneciente a la unidad superior. 1,2,3 y 4 son diferentes aluminosilicatos de K, Fe, y/o Mg heredados (ver espectros de la Fig. 5.26); 5 es un fragmento de cuarzo y 6 es un pequeño cristal de un apatito con un elevado contenido en elementos del grupo de las tierras raras. B y D) Strubs micríticos. Estas estructuras arborescentes son muy abundantes en casi todas las muestras. C) Transición entre dos generaciones de cementos: a) cemento columnar y b) cemento fibroso. ● Representa un punto del que se ha realizado análisis EDX (ver Fig. 5.28)





**Fig. 5. 27.** Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los principales minerales accesorios neoformados identificados en los travertinos de Alicún de las Torres. **A y B)** Asociación de celestina y fluorita rellenando la porosidad de la muestra. **C)** Guirnalda de cristales de fluorita en la interfase matriz micrítica y el cemento de calcita idiomorfa. **D)** Detalle de la fluorita en el que se aprecia cómo los cristales originalmente cúbicos aparecen ligeramente corroídos. Cc) Calcita; Q) Cuarzo; Cel) Celestina; Fl) Fluorita; (mat) matriz; (cem) cemento. ● Representa un punto del que se ha realizado análisis EDX (ver Figs. 5.28 y 29)

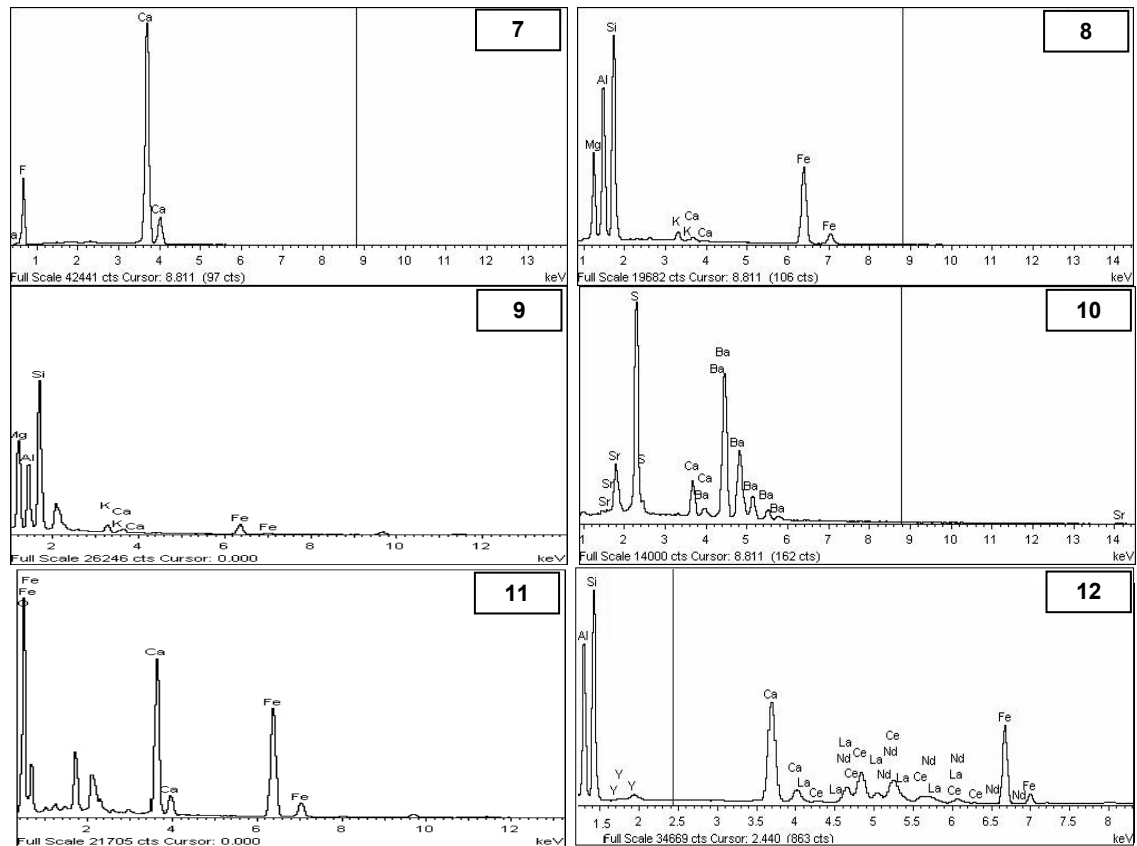




**Fig. 5. 28.** Espectros EDX de las fases minerales identificadas. 1, 2, 3 y 4) Aluminosilicatos potásico cálcicos, posiblemente moscovitas; y de Mg y Fe, posiblemente biotita o clorita. 5) Apatito con alto contenido en REE. 6) Celestina.

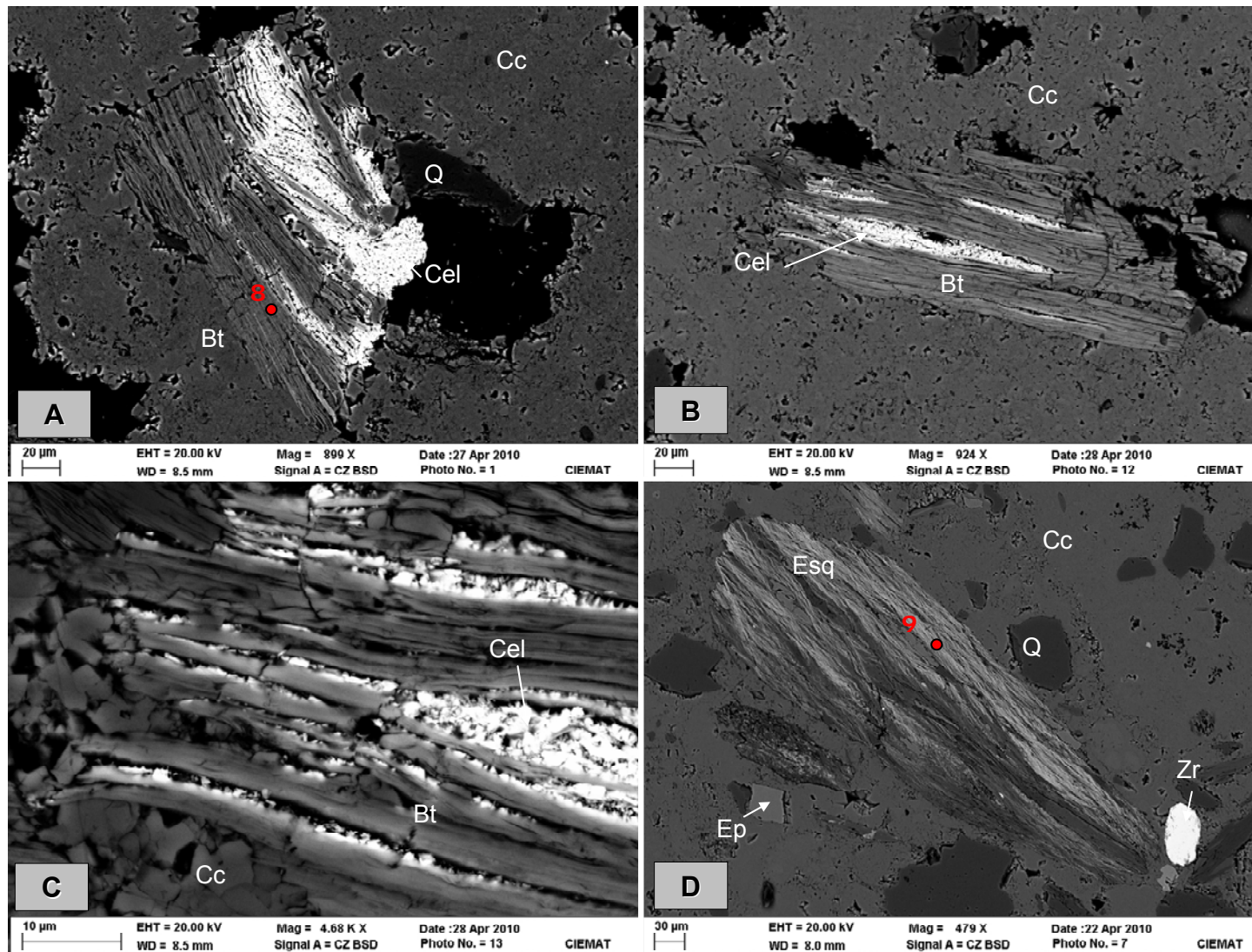
Por otra parte, además de estos minerales neoformados, se han identificado numerosos minerales accesorios heredados, los cuales han ayudado a complementar el origen de las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres. Dentro de este grupo destacan, por su abundancia, los aluminosilicatos de Fe y Mg, fundamentalmente biotitas y/o cloritas, y de K, probablemente moscovita/illita (Fig. 5. 29); así como fragmentos angulosos de cuarzo. También son abundantes los fragmentos de esquistos de tamaño milimétrico y muy redondeados, a los que acompañan numerosos fragmentos de cuarzo y otros minerales accesorios, como la epidota o el zircón. (Fig. 5. 30 D). Además de estos silicatos, son frecuentes también los cristales, ahora heredados, de celestina, la cual presenta un contenido mayor en Ba, llegando a ser barito-celestinas (Fig. 5. 29). Ambos sulfatos se encuentran englobados en la matriz micrítica o en los poros de los travertinos (Fig. 5. 31 A). También se ha identificado algún cristal idiomorfo de celestina incluido en un fragmento de cuarzo (Fig. 5. 31 B). Además, se ha observado la existencia de fragmentos redondeados formados por un carbonato de Fe, posiblemente de siderita, y caolinita, esta última con su habito típico en acordeón (Fig. 5. 31 C y D). La presencia de estos minerales ricos en Fe confirma la procedencia de las aguas del Sistema, ya que estos minerales son muy abundantes en los complejos Alpujárride y Nevado-Filábride (Jabaloy et al., 1993). Son también bastante frecuentes los minerales de Fe y Ti, como la illmenita y el rutilo, este último procedente de la desferrificación del primero (Fig. 5. 32

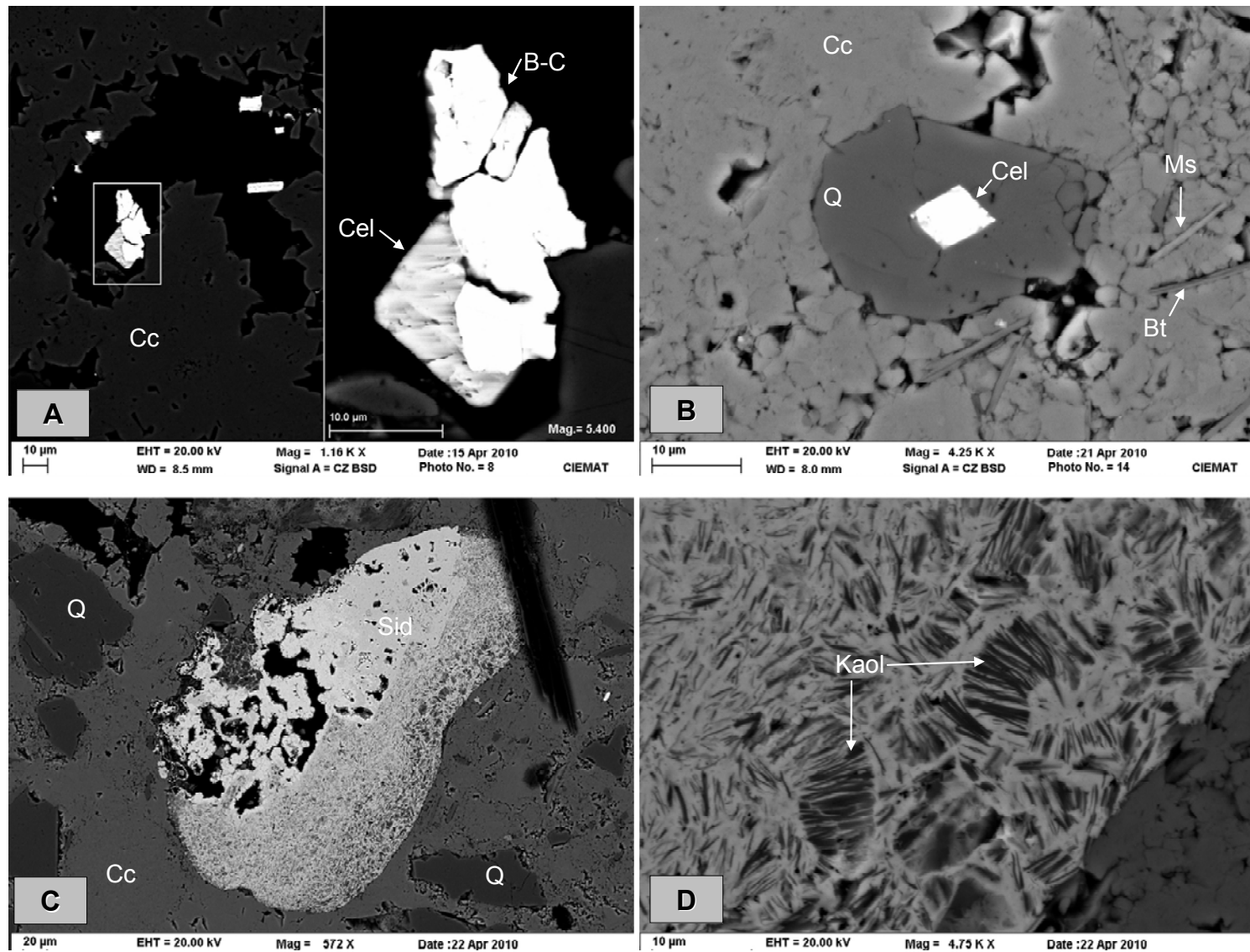
B y C). Los cristales de zircón tienen un tamaño  $<200\ \mu\text{m}$ , los cuales contienen, ocasionalmente, inclusiones de cuarzo y apatito (Fig. 5. 32 D). Esta asociación de minerales heredados es frecuente en las metapelitas del complejo Alpujarride (Azañón et al., 1998). Se han identificado también aunque en menor medida, minerales del grupo de las epidotas, con texturas zonadas, de manera que el núcleo corresponde a una epidota rica en elementos del grupo de las Tierras Raras, del tipo allanita, mientras que la zona externa presenta una composición típica de una epidota. (Fig. 5. 32 A). También se ha identificado algún cristal de parisita, también con altas concentraciones de elementos del grupo de las Tierras Raras.



**Fig. 5. 29.** Espectros EDX de las fases minerales identificadas. 7) Fluorita. 8) Biotita. 9) Silicato complejo perteneciente a un fragmento de esquistos. 10) Barito-celestina. 11) Carbonato de hierro, posiblemente siderita. 12) Allanita rica en Ce y La.

**Fig. 5. 30.** Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los principales minerales accesorios heredados que se han identificado en los travertinos de Alicún de las Torres. **A y B)** Cristales de biotita en los que se observa la celastina secundaria rellenando los espacios interlaminares. **C)** Detalle de las imágenes anteriores. **D)** Fragmento de esquistos y de curazo embutidos en la matriz micrítica del travertino. Cc) Calcita; Q) Cuarzo; Bt) Biotita; Cel) Celestina; Zr) Zircón; Ep) Epidota; Esq.) Fragmento de esquistos. ● Representa un punto del que se ha realizado análisis EDX (ver Figs. 5.28 y 29)

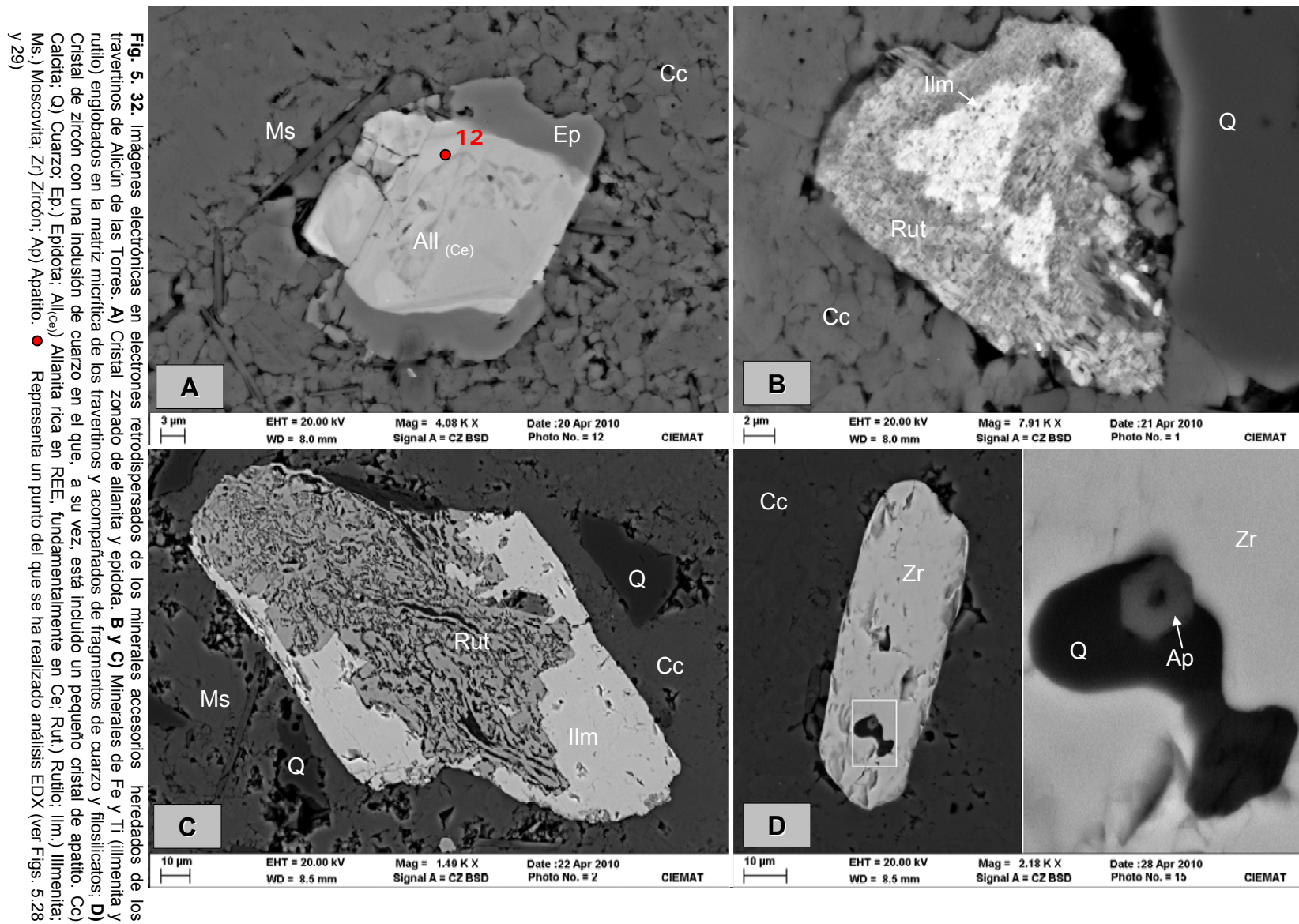




**Fig. 5. 31.** Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los principales minerales accesorios de carácter heredado identificados en los travertinos de Alicun de las Torres. **A)** Cristales heredados de barito-celestina y celestina embutidos en la matriz micrítica del travertino u ocupando poros de la misma. **B)** Cristal idiomorfo de celestina incluido en un cristal de cuarzo rodeado de la matriz micrítica del travertino. En esta imagen se observan también abundantes filossilicatos. **C)** Fragmento heredado y redondeado, constituido por siderita, caolinita y oxihidróxidos de Fe. **D)** Detalle de la caolinita mostrando su textura típica en acordeón, mezclada con óxidos de Fe. Cc) Calcita; Q) Cuarzo; Cel) Celestina; B-C) Barito-celestina; Bt) Botita; Ms) Moscovita; Sid) Siderita; Kaol) Caolinita.

● Representa un punto del que se ha realizado análisis EDX (ver Figs. 5. 28 y 29)





En resumen, el estudio petrográfico, mineralógico y textural general y de detalle de las muestras de los travertinos de Alicún de las Torres ha permitido establecer que:

- i) El contenido medio de calcita de estas rocas oscila entre el 95 % y el 98 % en función de la técnica analítica empleada para su cuantificación, sin que se hayan detectado variaciones significativas en el contenido en este mineral en las muestras de los distintos perfiles estudiados.
- ii) La calcita se distribuye entre la fracción ortoquímica, constituida por la matriz micrítica y los cementos; y la aloquímica, constituida fundamentalmente por peloides micríticos, que se agrupan formando texturas tipo *clotted* y, en menor medida, por oncolitos simples y compuestos, así como extraclastos carbonatados. La fracción ortoquímica es generalmente mayoritaria en relación con la aloquímica carbonatada. La existencia de estructuras micríticas arborescentes (*shrubs*) es una característica general los travertinos termogénicos como los aquí estudiados, generan una alta porosidad intercrystalina en la roca y suelen estar asociadas a procesos orgánicos. Estas estructuras suelen desagregarse durante la acumulación de las sucesivas capas de travertino, formando los peloides y las texturas tipo *clotted* que constituyen la mayor parte de la fracción aloquímica.
- iii) Aunque los procesos diagenéticos que han afectado a los travertinos son muy escasos, hay que destacar los de disolución, ya que generan una porosidad secundaria que, en algunas muestras, puede ser más importante que la porosidad primaria. Esta última es fundamentalmente de tipo intergranular e intracrystalina. La porosidad total estimada en las muestras oscila entre el 12 y el 40 %. Además de estos procesos de disolución, hay que destacar otros dos procesos diagenéticos, que son: a) la cementación, que generalmente tapiza la porosidad secundaria, y b) los de neomorfismo, que transforman la matriz micrítica original en microesparita.
- iv) Entre los minerales secundarios identificados destacan fundamentalmente los sulfatos y fluoruros, concretamente el yeso, la celestina y, en menor medida, la fluorita. Estos tres minerales sólo se han identificado en la Unidad Superior. La presencia puntual de yeso y celestina encuentra su explicación en la naturaleza de las aguas del manantial de Alicún de las Torres y en el estado de saturación de éstas con respecto a ambos minerales. Por lo tanto, pequeños excesos en el aporte de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas del manantial pueden ser los causantes de la precipitación de ambos sulfatos. La precipitación del yeso sin celestina puede estar relacionada con los procesos de evaporación que tienen lugar durante la precipitación de los travertinos en épocas más cálidas y secas. La precipitación de la celestina está a su vez favorecida por la interacción de las aguas con aragonito, mineral que suele albergar cantidades significativas de Sr, y/o con una actividad bacteriana intensa, que es lo que parece ocurrir en Alicún de las Torres, en donde no se conocen

masas importantes de aragonito. Por último, los elevados contenidos en F y Ca de las aguas deben ser los causantes de la precipitación de los cristales secundarios de fluorita que, al igual que la celestina, también suele estar asociada con depósitos carbonatados.

v) La fracción aloquímica no carbonatada de los travertinos está constituida esencialmente por minerales heredados y transportados por las aguas del manantial, como son: el cuarzo; los filosilicatos, fundamentalmente biotita-clorita y moscovita-illita; los fragmentos de esquistos; fragmentos complejos formados por siderita, oxihidróxidos de Fe y caolinita; así como por minerales pesados, como la ilmenita, más o menos desferrificada; el rutilo, la allanita, la epidota, el zircón, el apatito, la parisita, y también la celestina y la baritocelstina. Esta asociación mineral sugiere, una vez más, que las aguas del acuífero carbonatado del complejo alpujárride son las precursoras de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres.

## 5. 4. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA

### 5. 4. 1. Elementos Mayores

#### *a. Análisis Estadístico Descriptivo*

Los elementos mayores determinados en los travertinos han sido: Ca, Fe, Mn, Mg, K, Al y Na, (ver Anexo 2A) cuyo rango y valores medios están recogidos en la Tabla 5. 5 y en las Fig. 5. 33 y 34. De acuerdo con estos datos, el Ca es el elemento mayoritario cuyos contenidos están comprendidos entre el 20 y el 39 %, siendo el valor medio ligeramente inferior al 35 %, lo que supone cerca del 98 % del total de los cationes mayores analizados. A su vez, el contenido medio en Mg está comprendido entre el 0.2 y el 0.47 %, con un valor medio de 0.35 %, por lo que, sin considerar el Ca, constituye casi el 60 % de los cationes analizados. La presencia de esta cantidad de Mg no resulta extraña ya que este elemento sustituye al Ca en la estructura de la calcita, aunque es raro encontrar en dicho carbonato concentraciones superiores al 1 %. Además, las concentraciones medias de este elemento en travertinos termogénicos es de 0.29 % aproximadamente (Pentecost, 2005), valor ligeramente inferior al que presentan los travertinos del Sistema Termal de Alicún de las Torres. Sin embargo, aunque el valor medio es ligeramente superior, el rango de valores de estos travertinos se solapa con el rango dado por el citado autor para este tipo de travertinos (ver Fig. 5. 40)

El contenido medio en Al es de 0.086 % y sólo se ha detectado en 14 de las 58 muestras analizadas, todas ellas pertenecientes a los perfiles S-5 y S-6. No obstante, esta concentración es también coherente con las concentraciones de las aguas del Sistema Termal estudiado y con el valor medio establecido para travertinos similares (Pentecost, 2005) (ver Fig. 5. 40)

El contenido medio (650 ppm) en Fe es algo mayor del que podía esperarse si se tiene en cuenta que el contenido en este elemento en las aguas del manantial está por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada (<0.1 ppm). Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta los elementos detríticos ferromagnesianos identificados en los travertinos, en su gran mayoría lábiles en las condiciones en las que se disolvieron las muestras. Sin embargo, dicho contenido es muy inferior a la media (≈3000 ppm) establecida por Pentecost (2005) y muy cercano a los valores mínimos recogidos por este autor.

El contenido medio del Mn es de 90 ppm, valor próximo al extremo inferior del rango propuesto por Pentecost (2005) para los travertinos termogénicos, comprendido entre 8 y >3500 ppm. No obstante, el valor aquí estimado está dentro del rango establecido por dicho autor. Debido a que este elemento suele ir asociado al Fe (Barnaby y Rimstidt, 1989; Cheng et al., 2007; Di Benedetto et al., 2005), y las concentraciones de este último son también bajas, no parece raro que el Mn esté también en bajas concentraciones.

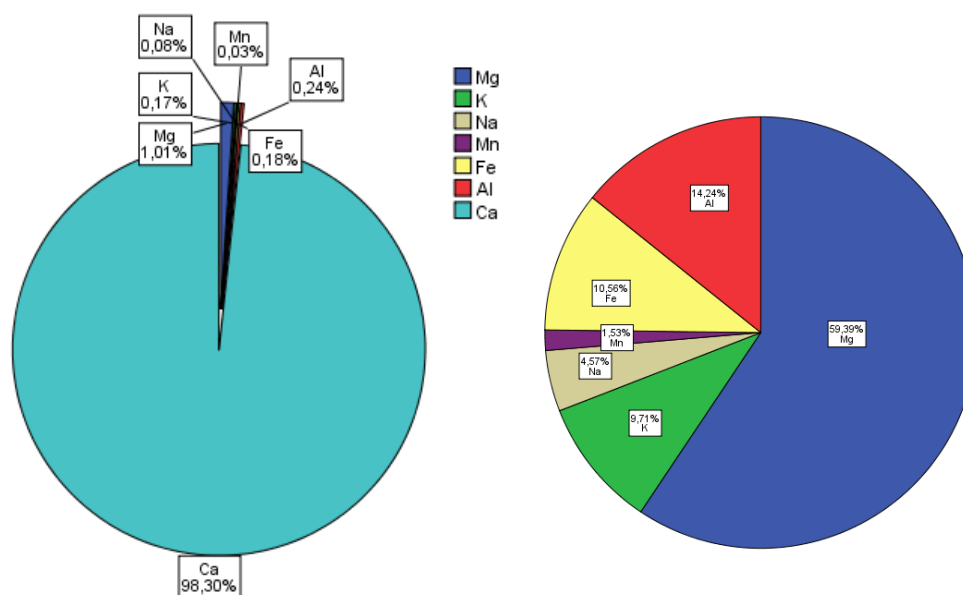


Por último, el Na y el K se encuentran en concentraciones medias inferiores a 1000 ppm, contenidos que están dentro del rango en que estos están en otros travertinos termogénicos, en los que varía entre 7 y 2941 ppm (Buccino et al., 1978), para el Na, y entre 80 y 5500 ppm, para el K (Savelli y Wedepohl, 1969) (ver Fig. 5. 40). Dado que el Na y K no se encuentran sustituyendo al Ca sino ocupando posiciones intersticiales en la calcita, estas variaciones parecen estar directamente relacionadas con la tasa de crecimiento del travertino, habiéndose encontrado una correlación positiva entre las concentraciones de dichos elementos y las tasas de precipitación (Dickson, 1990)

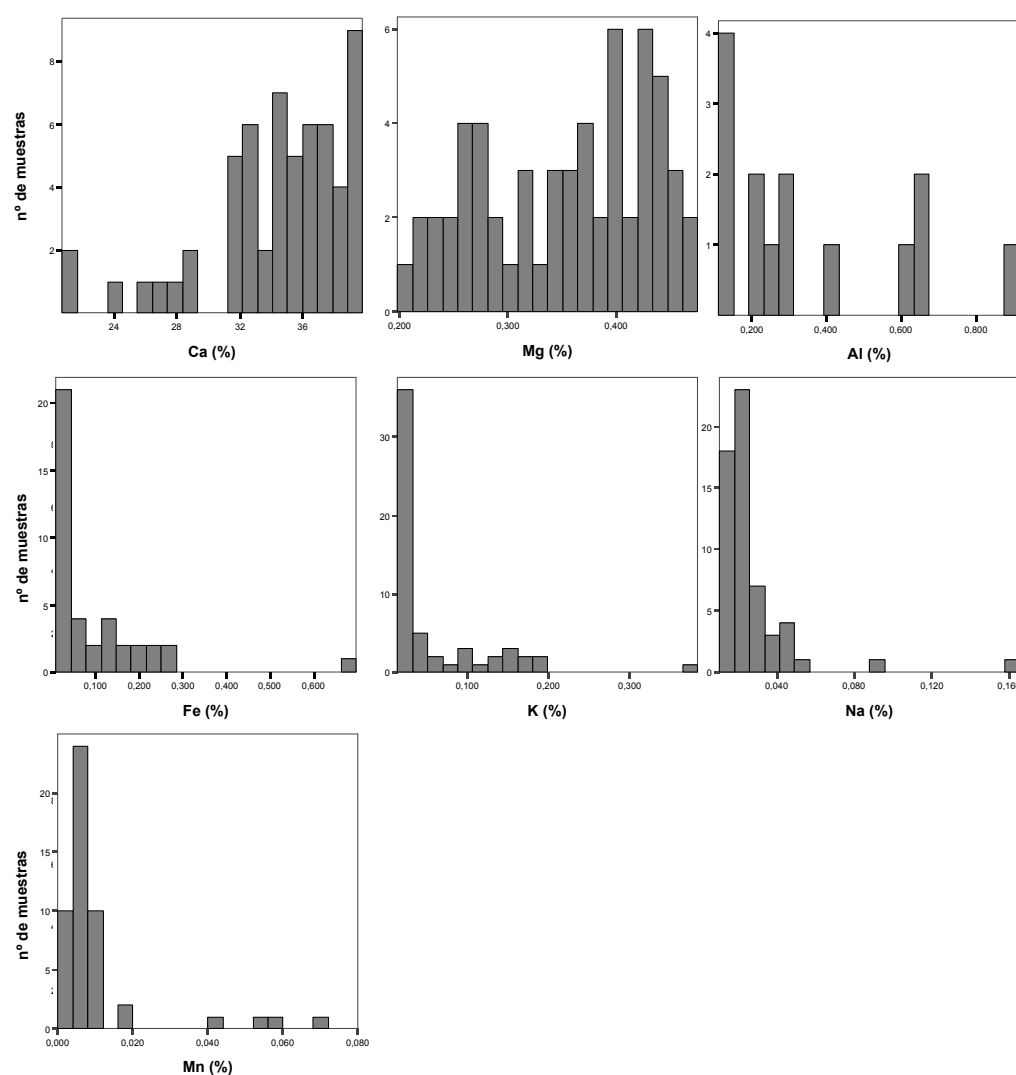
**Tabla 5. 5.** Principales estadísticos descriptivos de los elementos mayores analizados en los travertinos de Alicún de las Torres.

Elementos	N	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma$
Ca	58	20.756	39.793	<b>34.442</b>	4.451
Mg	58	0.198	0.476	<b>0.354</b>	0.077
Al	58	0.000	0.914	<b>0.086</b>	0.196
Fe	58	0.000	0.697	<b>0.065</b>	0.113
K	58	0.015	0.383	<b>0.059</b>	0.067
Na	58	0.010	0.165	<b>0.027</b>	0.023
Mn	58	0.000	0.070	<b>0.009</b>	0.014

N: número de muestras.

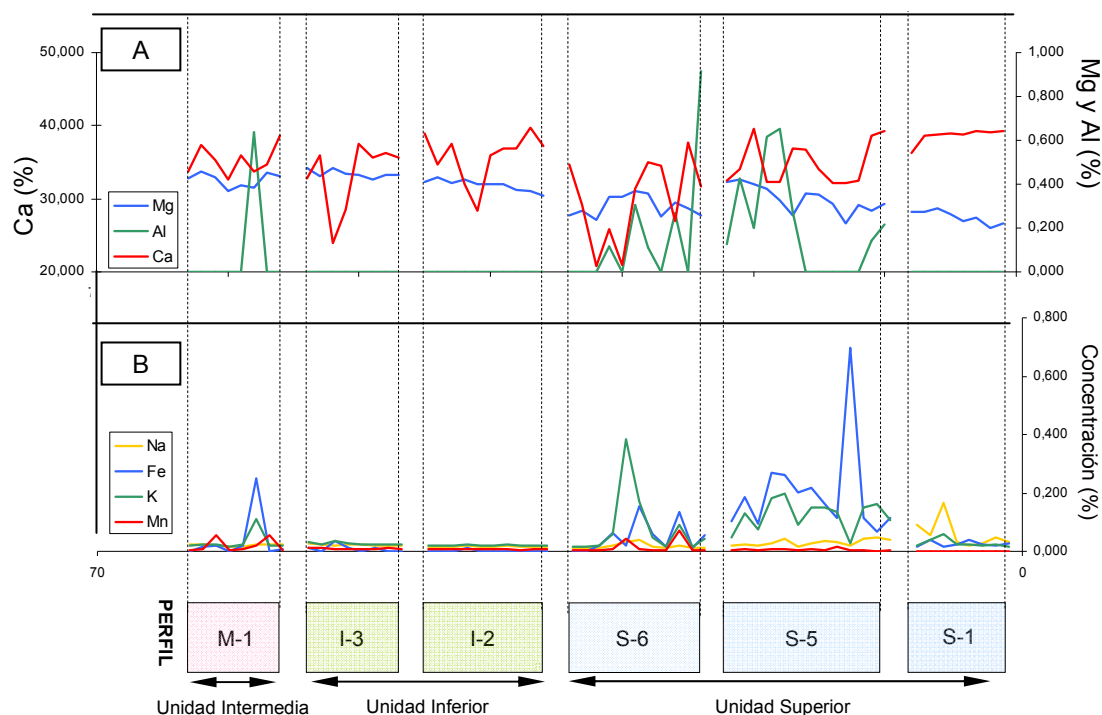


**Fig. 5. 33.** Diagramas de sectores en el que se representan los cationes mayores determinados referidos a 100. El gráfico de la derecha representa los cationes analizados, a excepción del Ca, referidos también a 100.



**Fig. 5. 34.** Histogramas de los elementos mayores Ca, Mg, Al, Fe, K, Na y Mn expresados en % del total.

Por otra parte, se ha representado la distribución de estos elementos en cada uno de los perfiles con el objeto de comprobar la posible relación entre la concentración de dichos elementos y el periodo en el que se precipitaron los travertinos (Fig. 5. 35)



**Fig. 5. 35.** Representación gráfica de los cationes analizados por perfiles. **A)** Representación de la concentración de Ca, Mg y Al. **B)** idem para el Fe, K, Na y Mn.

En la Fig. 5. 35 A se observa que, de los tres elementos más abundantes: Ca, Mg y Al, los dos primeros tienen un comportamiento bastante homogéneo en los 6 perfiles estudiados. Así la concentración de Ca es casi siempre superior al 30 % salvo en la parte final del perfil S-6. A su vez, el Mg aumenta de manera progresiva desde  $\approx 0.2$  al 0.4 %. Sin embargo, el comportamiento del Al es diferente, ya que este elemento se ha identificado solamente en 14 de las 58 muestras analizadas. No obstante, se observa que el Al se concentra fundamentalmente en la parte alta del perfil S-5 y basal del S-6. En el resto de las muestras el Al se encuentra en concentraciones por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada. Este mismo comportamiento se ha observado en el Fe y K, los cuales se han detectado más abundantemente en esos dos perfiles, así como en el perfil M-1 de la Unidad Intermedia. Por último, el Na y el Mn están siempre en una concentración muy constante y por debajo de 0.1 %.

#### *b. Análisis de la Varianza de un Factor*

Para comprobar si existen relaciones entre las concentraciones de los elementos mayores analizados y los perfiles a los que pertenecen las muestras correspondientes, se ha realizado el análisis de varianza (ANOVA) de los contenidos medios en cada perfil. Este análisis estudia el efecto de una variable independiente, denominada factor, y que, en este caso, es el perfil al que pertenece cada muestra, sobre la variable dependiente que, en este caso, es el contenido en cada elemento. Este método suele aplicarse cuando son 3 o más los grupos que se quieren

comparar. En este caso son 6 grupos los que se pretenden comparar y que representan a los perfiles en los que se han tomado las muestras.

Las hipótesis iniciales para realizar este análisis son las siguientes:

- Normalidad de la población a estudiar. Si el tamaño de muestra es suficientemente grande, por el Teorema Central del Límite, se consigue la normalidad. En este caso, se ha comprobado la normalidad en la distribución de los datos de cada variable mediante el Test de Kolmogorov-Smirnov (Fasano y Franceschini, 1987, Lilliefors, 1967)
- Las poblaciones deben tener la misma varianza.
- Las muestras tienen que haber sido elegidas al azar, asegurándose así la independencia de los datos.

El objetivo de este análisis es el estudiar el comportamiento de las concentraciones de los elementos seleccionados en los 6 perfiles a los que pertenecen las muestras.

A grandes rasgos, esta prueba calcula el contenido medio en cada elemento para cada perfil y las compara entre sí para comprobar si están relacionadas (Burge, 2004, Hoaglin y Welsch, 1978, Rouanet y Lepine, 1970, Shaw y Mitchellolds, 1993). Posteriormente, se plantea una hipótesis nula ( $H_0$ ) que afirma que no existe diferencia ni relación alguna entre las medias de las concentraciones de cada elemento en cada perfil, para, finalmente, tras el estudio estadístico, aceptar o rechazar dicha hipótesis. El esquema general de trabajo (Fig. 5. 36), se puede resumir en cuatro procesos:

1º) Se realiza un estudio estadístico descriptivo que analiza la distribución de las concentraciones en cada perfil. En cuanto a los resultados que proporciona esta etapa destacan los estadísticos descriptivos, recogidos en la Tabla 5. 6.

2º) Posteriormente se procede a comprobar la existencia o no, según el caso, de la homogeneidad de las varianzas mediante el *test* de Levene (Tabla 5. 7 A) (Gastwirth et al., 2009; Keyes y Levy, 1997; Parra-Frutos, 2009; Schultz, 1985). Este *test* indica que, para todas las variables, excepto para la concentración de Fe, el valor “p” o “sig” es <0.05, lo cual indica que no se puede aceptar la hipótesis inicial de homogeneidad de varianzas.

3º) Tras la etapa anterior, se establece una hipótesis nula ( $H_0$ ) en la que se afirma que no hay diferencias ni relación entre la concentración de los elementos mayores y el perfil en el que se tomaron las muestras. A continuación se analizan los resultados del ANOVA o de las pruebas robustas (Tabla 5. 7B), según se hayan asumido, en la etapa anterior, varianzas iguales o no.

De acuerdo con la Tabla 5. 7B, el Al es el único elemento que no presenta diferencias ni relaciones estadísticamente significativas entre la concentración de los elementos mayores y el perfil en el que se tomaron las muestras, ya que tiene un valor “p” o “Sig.” superior a 0.05 (ver Tabla 5. 7B), mientras que los contenidos en Fe, K, Na, Ca, Mg y Mn varían según el perfil al que pertenecen las muestras, hecho que está indicado por los valores de “p” <0.05.

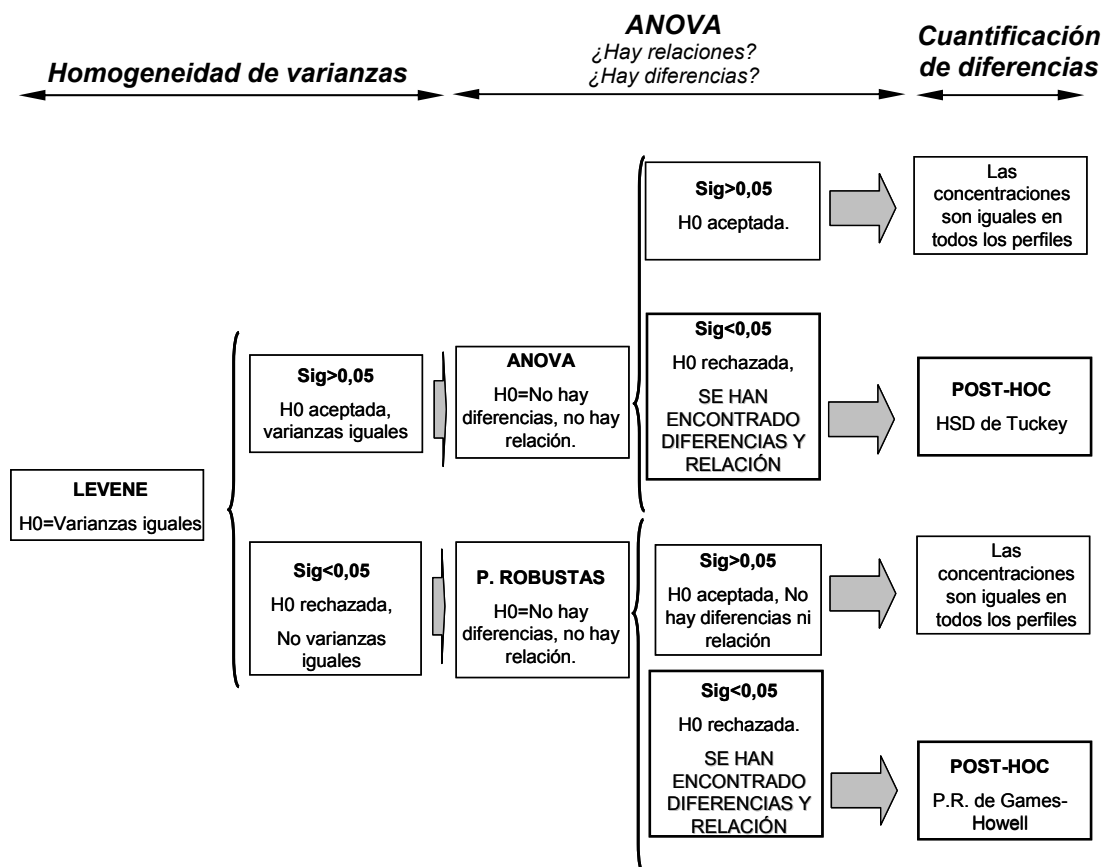


Fig. 5. 36. Diagrama resumen del flujo de trabajo para la realización del ANOVA de un Factor.

4º) Por último, una vez determinado que existe una relación entre el contenido de todos los elementos, excepto para el Al, y los perfiles de los que proceden las muestras analizadas, se procede a cuantificar las variaciones encontradas en la etapa anterior. Esto se realiza mediante las denominadas pruebas Post-Hoc (Marascuilo y McSweeney 1967; Marascuilo y Levin, 1970; Rodger, 1975), usando la prueba HSD de Tuckey en aquellos elementos en los que se han asumido homogeneidad en las varianzas. En este caso, el único elemento que presenta homogeneidad en la varianza es el Fe. Para el resto de los elementos se ha usado la prueba de Games-Howell por no presentar homogeneidad en las varianzas. Estas pruebas permiten establecer, con una confianza del 95 %, la diferencia entre las medias de las concentraciones de cada elemento en cada perfil en el que se encuentra la muestra (ver Anexo 2D)

**Tabla 5. 6.** Resumen de los principales estadísticos descriptivos de los valores de concentración de los elementos mayores expresados en % y agrupados por el perfil al que pertenecen.

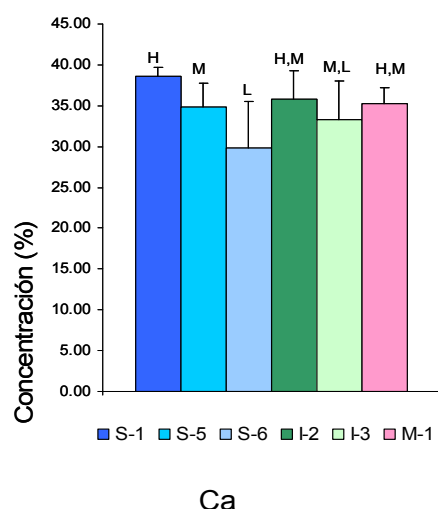
Elementos	Perfiles	N	Media	$\sigma$	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Ca	S-1	8	38.637	1.008	37.794	39.480	36.210	39.298
	S-5	13	34.858	2.929	33.087	36.628	32.082	39.520
	S-6	11	29.870	5.696	26.043	33.696	20.756	37.651
	I-2	10	35.815	3.411	33.375	38.255	28.323	39.793
	I-3	8	33.331	4.708	29.396	37.267	23.990	37.598
	M-1	8	35.252	1.993	33.586	36.918	32.661	38.619
Mg	S-1	8	0.250	0.031	0.224	0.276	0.198	0.289
	S-5	13	0.334	0.061	0.296	0.371	0.219	0.422
	S-6	11	0.300	0.047	0.269	0.331	0.239	0.367
	I-2	10	0.396	0.026	0.377	0.414	0.346	0.432
	I-3	8	0.448	0.018	0.433	0.464	0.422	0.476
	M-1	8	0.419	0.033	0.392	0.446	0.369	0.458
K	S-1	8	0.028	0.015	0.016	0.040	0.015	0.059
	S-5	13	0.124	0.051	0.093	0.155	0.029	0.199
	S-6	11	0.080	0.111	0.006	0.155	0.016	0.383
	I-2	10	0.021	0.001	0.020	0.022	0.019	0.023
	I-3	8	0.027	0.005	0.023	0.031	0.022	0.037
	M-1	8	0.032	0.032	0.006	0.059	0.017	0.110
Na	S-1	8	0.059	0.048	0.019	0.099	0.020	0.165
	S-5	13	0.030	0.010	0.024	0.036	0.017	0.046
	S-6	11	0.018	0.009	0.012	0.024	0.010	0.038
	I-2	10	0.017	0.001	0.016	0.017	0.015	0.018
	I-3	8	0.022	0.003	0.020	0.024	0.018	0.026
	M-1	8	0.022	0.005	0.018	0.025	0.014	0.025
Mn	S-1	8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	S-5	13	0.005	0.004	0.003	0.008	0.001	0.016
	S-6	11	0.014	0.022	-0.001	0.029	0.002	0.070
	I-2	10	0.007	0.001	0.007	0.008	0.006	0.008
	I-3	8	0.010	0.001	0.009	0.010	0.008	0.011
	M-1	8	0.020	0.023	0.001	0.039	0.005	0.057
Fe	S-1	8	0.026	0.009	0.018	0.034	0.016	0.040
	S-5	13	0.201	0.163	0.102	0.299	0.066	0.697
	S-6	11	0.049	0.053	0.013	0.084	0.000	0.154
	I-2	10	0.001	0.003	-0.001	0.003	0.000	0.010
	I-3	8	0.009	0.012	-0.002	0.019	0.000	0.035
	M-1	8	0.040	0.086	-0.032	0.111	0.000	0.250
Al	S-1	8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	S-5	13	0.204	0.232	0.064	0.344	0.000	0.654
	S-6	11	0.156	0.275	-0.029	0.341	0.000	0.914
	I-2	10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	I-3	8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	M-1	8	0.079	0.225	-0.108	0.267	0.000	0.635

**Tabla 5. 7.** A) Prueba de homogeneidad de las varianzas mediante el Test de Levene para comprobar la igualdad de varianzas de las variables. El Test de Levene es superado si el valor “p” o “Sig.” es >0.05. B) Tabla de ANOVA que permitirá aceptar o rechazar la hipótesis nula  $H_0$  si el valor “p” o “Sig.” es mayor o menor que 0.05, respectivamente.

A			B		
Variable	Estadístico de Levene	Sig.	Variable	F (ANOVA)	Sig.
Ca	4.856	0.001	Ca	5.861	0.000
Mg	4.559	0.002	Mg	28.687	0.000
Na	8.972	0.000	Na	6.079	0.000
Al	5.573	0.000	Al	2.526	0.070
K	5.453	0.000	K	6.145	0.000
Mn	9.661	0.000	Mn	2.450	0.043
Fe	3.581	0.007	Fe	8.496	0.007

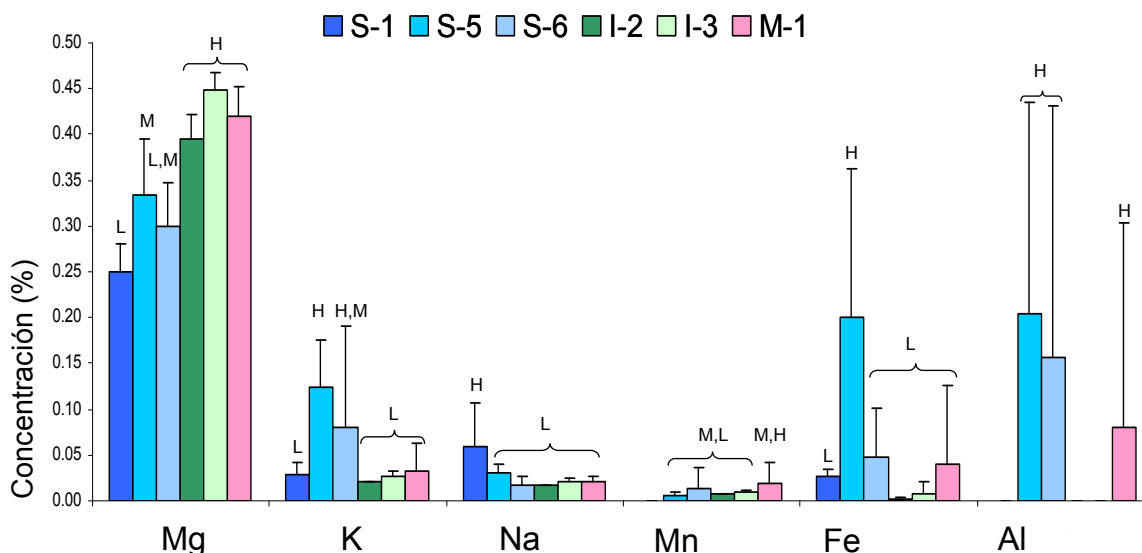
De esta última etapa se deduce que todos los elementos tienen una relación entre el contenido medio que presentan y el perfil al que pertenecen, hecho que, de manera indirecta, puede indicar una evolución temporal en la composición del agua precursora del travertino correspondiente. Además, mediante esta técnica, los perfiles analizados se pueden clasificar en subconjuntos en función de la concentración media que presentan en cada elemento (ver Anexo 2D y Tabla 5. 8). En este caso, los perfiles se han clasificado en 3 subconjuntos, H, M y L, según presenten un contenido alto, medio o bajo en cada uno de los elementos analizados. Así, en función de los resultados de este análisis, recogidos en el Anexo 2D, las principales variaciones detectadas se pueden resumir del siguiente modo:

El contenido medio en Ca presenta las mayores diferencias entre los perfiles S-1 y S-6, siendo aproximadamente un 9 % mayor en el primer perfil (Fig. 5. 37). Las diferencias estadísticamente significativas, a un nivel “p”=0.05 y según la prueba Games-Howell, son las existentes entre el perfil S-1 y los perfiles S-5, S-6 y M-1 (ver Anexo 2D).



**Fig. 5. 37.** Representación gráfica de los valores medios de la concentración de Ca en cada uno de los perfiles. Cada letra representa el subconjunto al que pertenece cada perfil en función de sus contenidos medios en Ca. Los perfiles que presentan diferencias estadísticamente significativas a un nivel  $p=0.05$  son las que aparecen marcadas con un \* en las Tablas Post-Hoc (Ver Anexo 2D).

En el caso del Mg, las mayores variaciones se observan entre los perfiles S-1 e I-3, siendo la media de este último un 0.2 % mayor que la del perfil S-1 (Fig. 5. 38). Al nivel establecido de  $p=0.05$ , son significativas las diferencias entre todos los perfiles salvo las observadas entre el perfil S-6 y los perfiles S-1 y S-5, y las que tienen lugar entre el perfil M-1 con los perfiles I-2 e I-3.



**Fig. 5. 38.** Representación gráfica de los valores medios de la concentración de la mayor parte de los elementos mayores en cada uno de los perfiles. Cada letra representa el subconjunto al que pertenece cada perfil en función de sus contenidos medios. Los perfiles que presentan diferencias estadísticamente significativas a un nivel  $p=0.05$  son las que aparecen marcadas con un \* en las Tablas Post-Hoc (Ver Anexo 2D).

El Al presenta una casuística muy particular debido a que solamente se ha detectado en 3 perfiles. En ellos, la diferencia mayor se observa entre los perfiles S-5 y M-1, la cual asciende a 1244 ppm. Sin embargo, las diferencias encontradas, incluso entre los dos perfiles mencionados, no son estadísticamente significativas.

Las mayores concentraciones de K se observan también en el perfil S-5, el cual presenta diferencias estadísticamente significativas con el resto de los perfiles, a excepción del S-6. Las mayores diferencias se observan entre el perfil S-5 y el I-2, este último con menos de 1000 ppm.

La mayor concentración media en Fe lo presenta el perfil S-5, con valores que son superiores, en aproximadamente un 0.2 %, que en los perfiles restantes (ver Fig. 5. 38), lo cual es estadísticamente significativo en todos los casos, según la prueba HSD de Tuckey.

Algo similar ocurre con la distribución del Na, ya que, como se puede observar en la Fig. 5. 38, el perfil S-5 es también el que presenta las mayores concentraciones de Na, encontrándose diferencias de hasta 0.014 % entre este perfil y el I-2, diferencia que es estadísticamente significativa. Algo semejante, pero con una diferencia menor, ocurre entre los perfiles I-2 e I-3.



Respecto al Mn, la mayor diferencia se observa entre los perfiles M-1 y S-5, siendo de casi 150 ppm a favor del perfil M-1. Hay que señalar que no se han tenido en cuenta los valores del perfil S-1 por estar el contenido de este elemento en todas sus muestras por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada (ver Fig. 5. 38). Son estadísticamente significativas las diferencias encontradas entre los pares de perfiles I-3 y S-5 e I-3 e I-2.

En la Tabla 5. 8 se resume la clasificación de cada perfil en función de los contenidos en los elementos mayores analizados. En ella se observa cómo el perfil S-5 es el que presenta los contenidos mayores en todos los elementos, si se exceptúan el Na y el Mn. Del resto, destacan los contenidos altos y medio-altos de los perfiles S-1 y M-1.

**Tabla 5. 8.** Clasificación de los perfiles en función del contenido en cada elemento. *H*: Contenido alto; *H-M*: Contenido medio-alto; *M*: Contenido medio; *M-L*: Contenido medio-bajo; *L*: Contenido Bajo

	S-1	S-5	S-6	I-2	I-3	M-1
Ca	<i>H</i>	<i>M</i>	<i>L</i>	<i>H-M</i>	<i>M-L</i>	<i>H-M</i>
Mg	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M-L</i>	<i>H-M</i>	<i>H</i>	<i>H-M</i>
Al		<i>H</i>	<i>H</i>			<i>H-M</i>
Fe	<i>L</i>	<i>H</i>	<i>L</i>	<i>L</i>	<i>L</i>	<i>L</i>
Na	<i>H</i>	<i>L</i>	<i>L</i>	<i>L</i>	<i>L</i>	<i>L</i>
K	<i>L</i>	<i>H</i>	<i>H-M</i>	<i>L</i>	<i>L</i>	<i>L</i>
Mn		<i>M-L</i>	<i>M-L</i>	<i>M-L</i>	<i>M-L</i>	<i>H-M</i>

#### 5. 4. 2. Elementos Menores, Traza y Tierras Raras

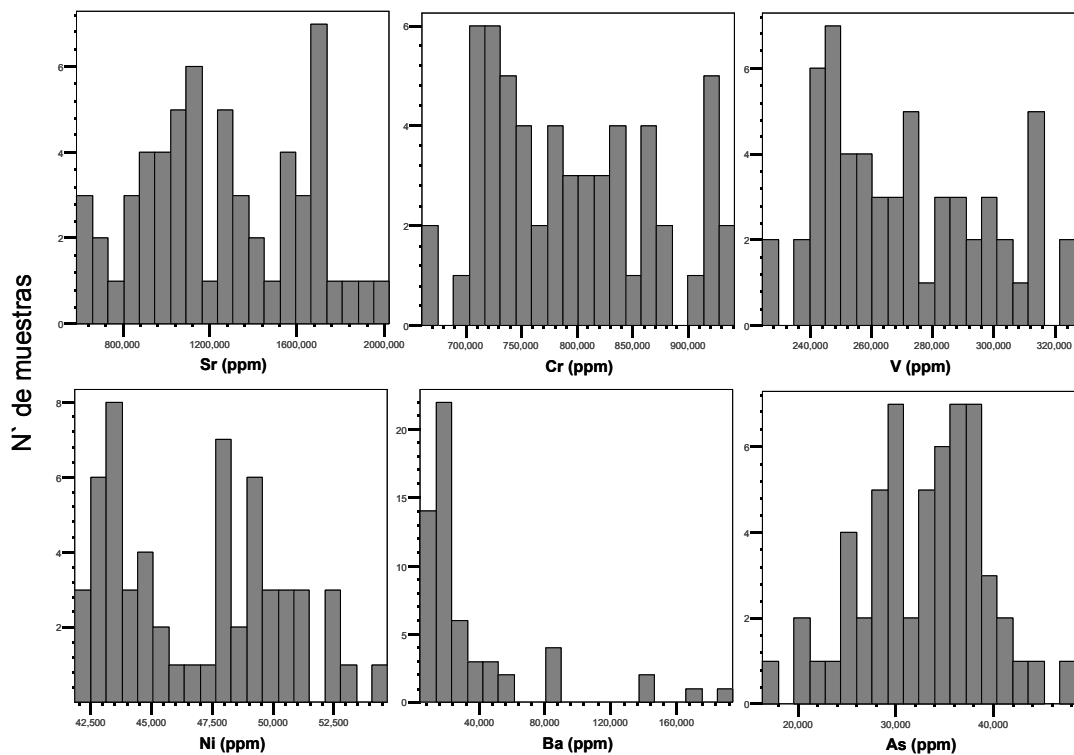
##### a. Elementos Menores y Traza

Para estudiar la distribución de los elementos menores y trazas de los travertinos se ha seguido el mismo procedimiento que para los elementos mayores (ver Anexo 2B), por lo que en primer lugar se ha comprobado la normalidad de los datos mediante la prueba de Kolmogorov-Smirnov (Fasano y Franceschini, 1987; Lilliefors, 1967), prueba superada por todos los elementos a excepción de Cs, Cu, Ta, Sn, As y W. Seguidamente se realizó el análisis estadístico descriptivo de los datos.

Los principales estadísticos descriptivos (Tabla 5. 9) y el histograma de distribución de estos elementos (Fig. 5. 39) muestran que los contenidos medios del Sr, Cr, V, Ni, Ba y As son los únicos superiores a 20 ppm.

**Tabla 5. 9.** Principales estadísticos descriptivos de los elementos menores y traza de los travertinos de Alicún de las Torres.

		N	Mínimo	Máximo	Media	Des. típ.
<b>Elementos Menores y Trazas</b>	<b>Sr</b>	58	588.2	2024.394	1251.353	368.015
	<b>Cr</b>	58	661.0	941.709	793.919	75.246
	<b>V</b>	58	224.5	326.659	270.885	26.779
	<b>Ni</b>	58	41.8	54.716	46.958	3.433
	<b>Ba</b>	58	4.2	194.620	35.126	40.928
	<b>As</b>	58	16.4	48.389	32.770	6.346
	<b>Zn</b>	58	2.3	44.597	18.086	8.919
	<b>Li</b>	58	1.7	9.872	3.912	2.184
	<b>Sc</b>	58	0.5	12.543	2.850	3.065
	<b>Co</b>	58	1.6	4.112	2.208	0.544
	<b>Cu</b>	58	0.2	6.637	1.790	1.166
	<b>Rb</b>	58	0.03	8.000	1.413	2.064
	<b>Pb</b>	58	0.1	7.209	0.896	1.022
	<b>Tl</b>	58	0.1	2.970	0.702	0.583
	<b>Y</b>	58	0.04	1.874	0.377	0.476
	<b>Ga</b>	58	0.066	1.566	0.323	0.345
	<b>U</b>	58	0.085	0.618	0.303	0.111
	<b>Zr</b>	58	0.000	1.855	0.271	0.433
	<b>Th</b>	58	0.002	0.824	0.145	0.200
	<b>Mo</b>	58	0.000	0.814	0.134	0.178
	<b>Be</b>	58	0.000	0.421	0.072	0.101
	<b>Cs</b>	58	0.000	1.721	0.071	0.278
	<b>Nb</b>	58	0.000	0.485	0.047	0.089
	<b>Sn</b>	58	0.000	0.502	0.042	0.104
	<b>Hf</b>	58	0.000	0.063	0.012	0.015
	<b>Ta</b>	58	0.000	0.051	0.001	0.007

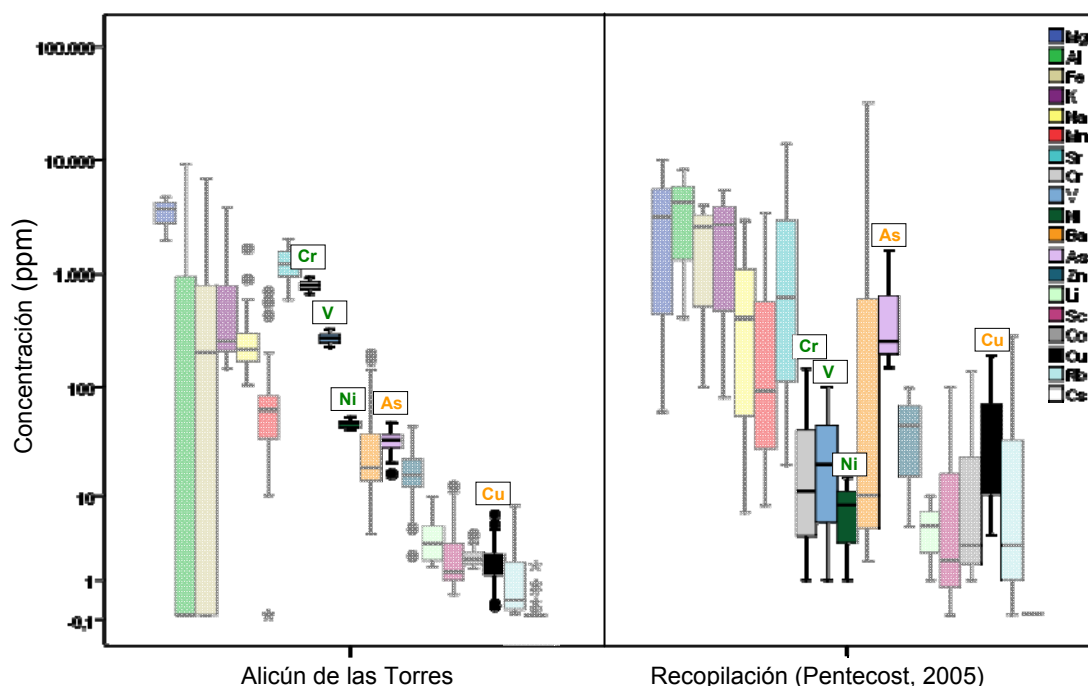
**Fig. 5. 39.** Histogramas de los elementos con una concentración media superior a 10 ppm en los travertinos de Alicún de las Torres.

El Sr está en una concentración media superior a 1,250 ppm, alcanzando concentraciones superiores a 2,000 ppm, por lo que está en el mismo rango de valores que algunos de los elementos considerados como mayores, como son el Al, Fe, Na, K, Mn; y similares a las del Mg. Por ello, aunque tratado como un elemento traza, realmente es el tercer elemento más abundante de los analizados después del Ca y el Mg. La distribución de este elemento en travertinos ha sido objeto de numerosos trabajos (Carpenter y Lohmann, 1992; Cipriani et al., 1972; Dove et al., 2004; Finch y Allison, 2007; Frank et al., 2000; Gibert et al., 2009; Kitano, 1963; Raitzsch et al., 2010; Zentmyer et al., 2008), en los que se recogen concentraciones superiores incluso a las 10,000 ppm. En general, los travertinos meteogénicos presentan concentraciones bajas en Sr, comprendidas entre 20 y 200 ppm (Irion y Müller, 1968; Pentecost, 1993), mientras que en travertinos termogénicos el rango de las concentraciones varía entre 750 y 2,000 ppm (Cipriani et al., 1972; Kitano, 1963). Una de las conclusiones más importantes que se obtienen de todos estos trabajos es la relación existente entre la mineralogía de estas rocas y su concentración en Sr, relación que generalmente se refleja en que la concentración de este elemento es menor, en un orden de magnitud, en los travertinos de calcita que en los de aragonito (Pentecost, 2005). Por ello, es normal la existencia de una buena correlación positiva entre el Sr y la proporción de aragonito en este tipo de travertinos (Ishigami y Suzuki, 1977). Sin embargo, en los travertinos de calcita de Alicún de las Torres la concentración media de Sr es de aproximadamente 1,250 ppm, concentración algo elevada para travertinos sin aragonito (ver Fig. 5. 40). Aunque este hecho podría explicarse considerando que en Alicún de las Torres los travertinos pudieron ser, en un principio, aragoníticos y que por procesos diagenéticos posteriores se transformaron en calcíticos, esta hipótesis queda descartada debido a que las texturas observadas en ellos son primarias y no se han observado evidencias de inversión, además el carbonato que actualmente está precipitando en el sitio es la calcita. Por lo tanto, la explicación más plausible encontrada es que tal cantidad de Sr sea debida a la existencia, en muchas de las muestras analizadas, de celestina y barito-celestina, neoformadas y/o heredadas, y puestas en disolución, total o parcialmente, durante la preparación de las muestras.

Por otra parte, Sturchio (1990) y Fouke et al. (2000), estudiando los depósitos de travertinos de los manantiales termales de Mammoth, encontraron contenidos en Sr similares a los de Alicún de las Torres (619-2556 ppm), concluyendo que las variaciones en las concentraciones de este elemento están directamente relacionadas con la distancia a la que se produce la precipitación del travertino desde el manantial termal. De manera que, los mayores contenidos se localizaban en las zonas más cercanas, mientras que los menores en las más lejanas, en las que las aguas están ligeramente más frías.

Por último, y en relación con el origen último del Sr, hay que resaltar que tanto los materiales de los complejos Nevado-Filabride y Alpujarride, como los sedimentos de las cuencas sedimentarias intramontañosas terciarias de la región (Granada y Guadix-Baza), principalmente

procedentes del desmantelamiento de los primeros, son anormalmente anómalos en Sr. En los primeros, el Sr está fundamentalmente asociado a las rocas carbonáticas permo-triásicas (Gómez-Pugnaire et al. 1981), mientras que en los sedimentos de las cuencas suele estar adsorbido en los minerales de la arcilla, concretamente en las esmectitas (Ortega-Huertas 1973; Ortega-Huertas et al, 1973 y 1974), e incluso formando yacimientos de celestina como los de Montevives, La Atalaya y Escúzar, todos ellos originados durante la transición Tortoniense-Messiniense (Arana, 1973; Arana et al., 1978; Fernández-Rubio et al., 1975; Gómez-Pugnaire et al., 1981; Martín, et al. 1984; Ortega-Huertas, 1973; Ortega-Huertas et al. 1973 y 1974; Sanz de Galdeano et al., 1976). Por lo tanto, el Sr de los travertinos de Alicún de las Torres procedería de la interacción entre las aguas primitivas del Sistema Termal y los materiales del manto alpujárde de Blanquizaes, así como con las rocas sedimentarias arcillosas de la propia Cuenca de Guadix-Baza. De esta manera, dichas aguas irían enriqueciéndose progresivamente en  $\text{SO}_4^{2-}$  y Sr (ver capítulo 3), los cuales se transportarían en solución hasta los manantiales de Alicún.



**Fig. 5. 40.** Comparación entre la distribución de las concentraciones de los principales elementos mayores, menores y trazas analizados en los travertinos de Alicún de las Torres y la distribución de los contenidos en los mismos elementos de otros travertinos termogénicos (Pentecost, 2005). Las cajas que aparecen resaltadas indican los elementos en los que se han encontrado las mayores diferencias, con la etiqueta verde se indican aquellos elementos que aparecen en concentraciones mayores a las medias del resto de travertinos termogénicos y en naranja los que presentan menores concentraciones. Los datos geoquímicos usados para la realización de esta recopilación proceden de (Pentecost, 2005).

Además del Sr, el Cr, V y Ni destacan también por su abundancia, con unas concentraciones medias de 793, 270 y 46 ppm, y unos valores máximos de 942, 327 y 55 ppm, respectivamente, valores muy superiores a los recogidos por Pentecost (2005) (ver Fig. 5. 40). Este hecho sugiere que los travertinos pueden estar actuando de filtro, reteniendo estos

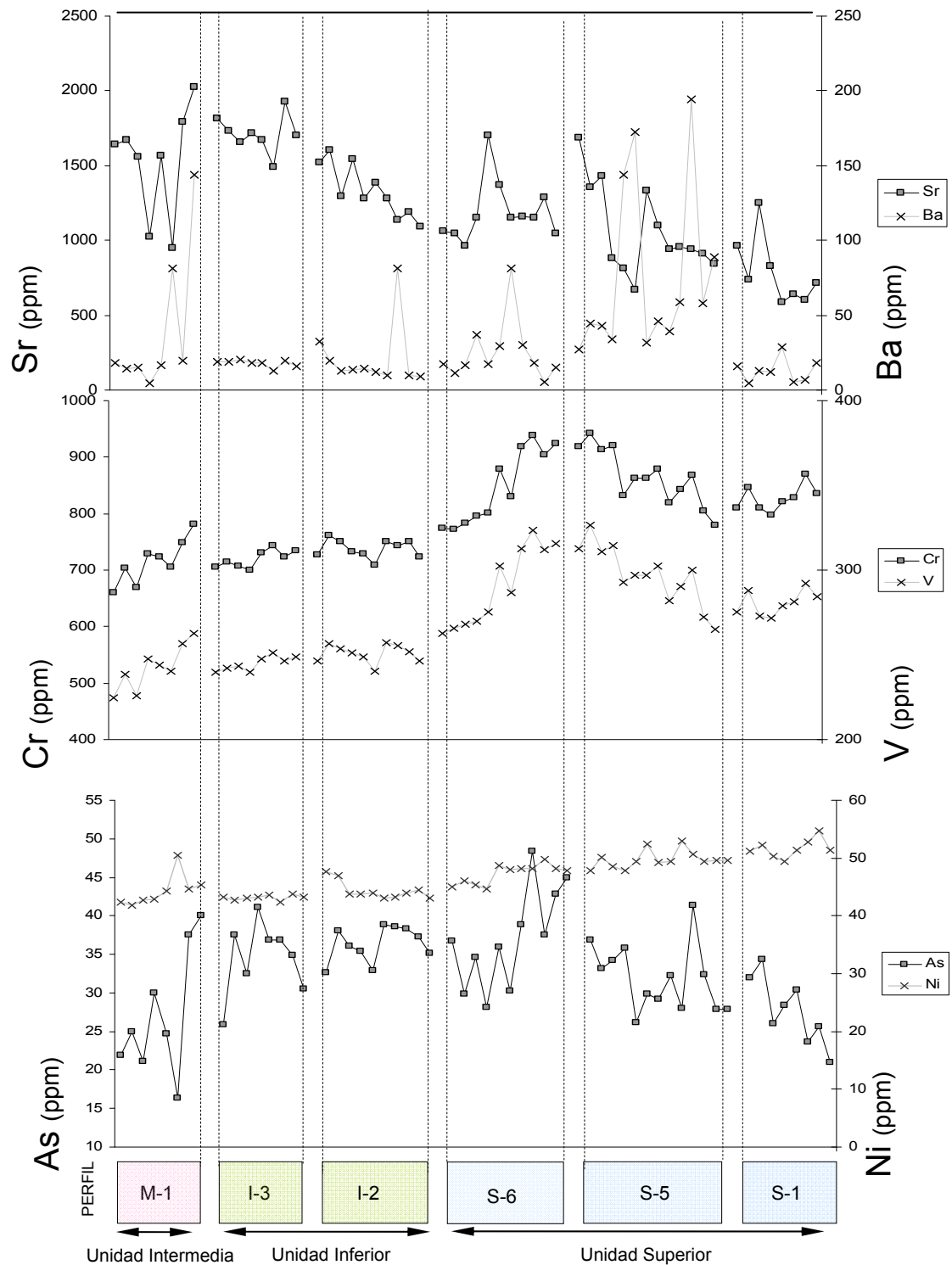
metales pesados. En este sentido, García-Sánchez y Álvarez-Ayuso (2002) concluyeron que estos metales son retenidos en la estructura de la calcita un proceso de sorción química, proceso que también han sido estudiado por (Cowan et al., 1991; García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2002; Godelitsas et al., 2007; Zachara et al., 1991). Este fenómeno está siendo actualmente aplicado como medio de purificar aguas residuales con altos contenidos en estos elementos (García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2002). La capacidad de la calcita para retener Cr es máxima y es superior a la capacidad de retener Zn y Cd, pudiendo llegar hasta 270mg de Cr por gramo de calcita. En este sentido, es importante indicar que el coeficiente de distribución del Cr en la calcita aumenta exponencialmente para concentraciones bajas de este elemento en la solución (Tang et al., 2007), como es el caso de las aguas termales de Alicún de las Torres, en las que el Cr está concentraciones muy bajas (Prado et al., 2010 b). Esta misma argumentación puede aplicarse al V y Ni.

Al contrario de lo que ocurre con los cuatro elementos anteriormente explicados, el As, con una concentración media de 35 ppm, está por debajo del valor inferior recogido por Pentecost (2005), mientras que el Ba, con una concentración media de 32 ppm, está dentro del rango de los valores recopilados por el citado autor. La concentración media en Zn es ligeramente inferior a 20 ppm, y el Li, Sc y Co se encuentran en concentraciones medias de 3.9, 2.8 y 2.2 ppm, respectivamente, todas ellas dentro del rango de concentraciones normales en los travertinos termogénicos (ver Fig. 5. 40). Todos estos valores son coherentes con los contenidos en estos elementos de las aguas termales del balneario de Alicún de las Torres.

Al igual que se hizo con los elementos mayores, los contenidos en elementos menores y traza se han representado por perfiles con el fin de observar la evolución de dichos contenidos a lo largo del espacio temporal que representa cada uno de los perfiles (Fig. 5. 41). De acuerdo con esta figura, el contenido en Sr tiende a incrementarse desde los perfiles de la Unidad Superior hasta los de la Intermedia, pasando de concentraciones < 750 ppm en las muestras tomadas en la base del perfil S-1, hasta casi 2,000 ppm que contienen algunas muestras del perfil M-1. Esta tendencia es análoga a la identificada para el Mg, hecho que es común en la mayoría de los tipos de calcita, ya que entre ellos suele existir un coeficiente positivo de correlación significativo (Finch y Allison, 2007). Además, de acuerdo con Carpenter y Lohmann (1992); Dove et al. (2004) y Dove et al. (2005), la relación entre ambos elementos (Sr/Mg) parece estar relacionada directamente con la cinética de precipitación del travertino. En consecuencia, las variaciones en el valor de la relación Sr/Mg de los travertinos de Alicún de las Torres podrían indicar diferentes tasas de precipitación de la calcita. Considerando que dicha relación en los travertinos de Alicún es muy constante y alrededor de 0.3, se deduce que la tasa de precipitación de los travertinos en el sitio tuvo que ser también muy constante.

Sin embargo, las tendencias del Cr y V son muy diferentes a la del Sr. Así, a grandes rasgos, parece que la concentración media de ambos disminuye desde el perfil S-1 hasta el M-1. Sin

embargo, en la parte alta del perfil S-5 e inicial del S-6 se observa la máxima concentración de estos elementos, tal y como ocurría con Al, Fe y K. Además, como se observa en la Fig. 5. 41, la correlación entre ambos elementos es muy alta.



**Fig. 5. 41.** Distribución del Sr, Ba, Cr, V, As y Ba en los diferentes perfiles de muestras de los travertinos de Alicún de las Torres.

El Ni presenta una tendencia opuesta a la del Sr (Fig. 5. 41), ya que las concentraciones medias disminuyen desde los perfiles de la Unidad Superior hasta los de la Intermedia, tendencia similar a la identificada para el Cr y V. A su vez, el Ba presenta valores bastante heterogéneos, destacando sobremanera los contenidos de las muestras del perfil S-5, en las que se han detectado las concentraciones más altas de toda la formación de travertinos, tal y como ocurría con el Fe, Al, K, Cr y V. El As, sin embargo, tiene una distribución diferente a todos los demás elementos, de manera que tiene una tendencia ligeramente convexa, en la que los valores más elevados se han detectado también en los perfiles S-5 y S-6.

#### *b. Tierras Raras*

Los contenidos en los elementos del grupo de la Tierras Raras (REE) y el estudio de su fraccionamiento son útiles para discriminar la composición de las rocas con las que han interactuado un determinado tipo de aguas (Boynton, 1975; Duddy, 1980; Nesbitt, 1979; Ohr et al., 1994), así como para estimar cualitativamente el tiempo de residencia de las aguas de un sistema hidrogeológico, termal o no (Uysal et al., 2007; Uysal et al., 2009). Estudios de estos elementos en este tipo de travertinos, si bien no son tan frecuentes como en otros tipos de rocas, han sido realizados recientemente por Viles et al.(2007); (Aliaga-Campuzano et al., 2009; Torres-Ruiz, 2006; Uysal et al., 2009; Viles et al., 2007)

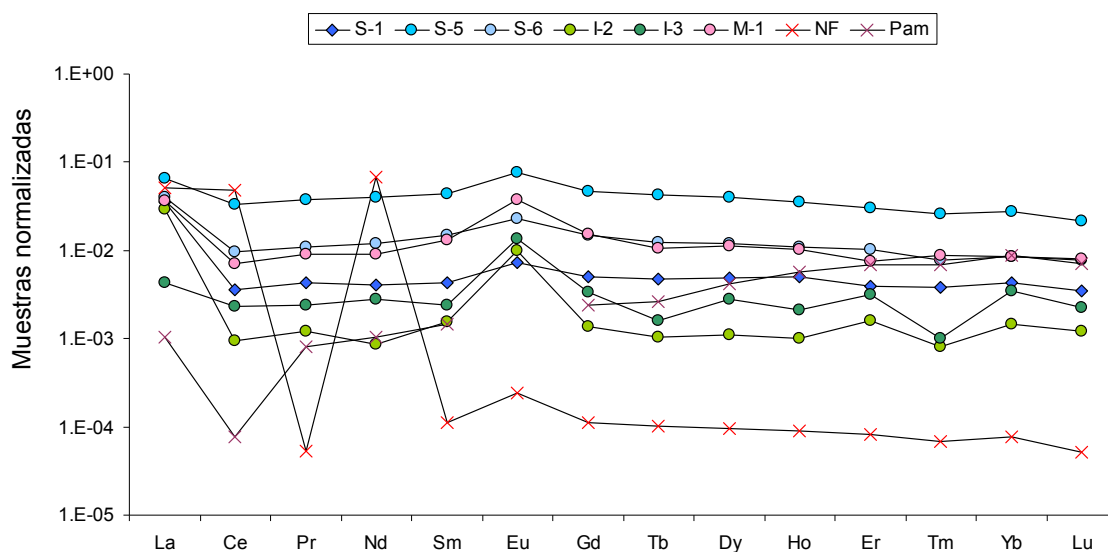
En el caso de los travertinos de Alicún de las Torres, y si se consideran las muestras analizadas aisladamente, se observa que éstas contienen concentraciones en REE totales generalmente altas, variando entre 0.2 a 14.5 ppm (ver Anexo 2C), siendo sus valores medios del orden de 3.2 ppm. Estas altas concentraciones sugieren que las aguas madres de dichos travertinos tuvieron mucho tiempo para interactuar con las rocas y enriquecerse en estos elementos. Es decir, son indicativas de que el tiempo de residencia de las aguas del Sistema Termal estudiado fue elevado. Además, el carácter termal de las aguas pudo acelerar dichos procesos de interacción agua/roca y contribuir al enriquecimiento en REE (Uysal et al., 2007; Uysal et al., 2009)

Por otra parte, al comparar los contenidos medios de las muestras de estos travertinos, agrupadas por perfiles, con las concentraciones de los mármoles del complejo Nevado-Filábride (N-F) (Alquife, Granada) (Torres-Ruiz, 2006) y con una muestra de los travertinos termogénicos de Pamukkale (Turquía) (*Pam.*) (Uysal et al., 2009) (Tabla 5. 10), se observa que los travertinos de Alicún de las Torres tienen unas concentraciones relativamente bajas en relación con los mármoles del complejo Nevado-Filábride, a excepción del perfil S-5, hecho que es debido fundamentalmente a los altos contenidos en La, Ce, y Nd que tienen los mármoles de dicho complejo. El resto de las REE son, sin embargo, más abundantes en los travertinos que en los citados mármoles. Con relación a la muestra de los travertinos termogénicos de Pamukkale, las concentraciones en REE de los travertinos de Alicún son muy superiores.

**Tabla 5. 10.** Contenidos medios en REE (ppm) de cada perfil estudiado en Alicún de las Torres, de una muestra de los travertinos termogénicos de Pamukkale (Turquía) (Uysal et al., 2007, Uysal et al., 2009) y del mármol calcítico del complejo Nevado-Filábride (Alquife, Granada) (Torres-Ruiz, 2006)

Perfil	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Total REE
S-1	1.332	0.286	0.038	0.128	0.025	0.008	0.024	0.004	0.022	0.005	0.011	0.002	0.012	0.002	1.898
S-5	2.492	2.667	0.331	1.291	0.249	0.084	0.222	0.033	0.178	0.035	0.089	0.013	0.078	0.011	7.773
S-6	0.628	0.133	0.092	0.374	0.069	0.017	0.085	0.013	0.008	0.019	0.085	0.009	0.053	0.008	1.643
I-2	1.106	0.076	0.011	0.028	0.009	0.011	0.007	0.001	0.005	0.001	0.005	0.000	0.004	0.001	1.262
I-3	0.162	0.186	0.022	0.089	0.013	0.015	0.016	0.001	0.012	0.002	0.009	0.001	0.010	0.001	0.538
M-1	1.392	0.572	0.081	0.292	0.073	0.041	0.072	0.008	0.050	0.010	0.022	0.004	0.024	0.004	2.646
N-F	2.158	2.292	0.000	1.797	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	6.250
Pam.	0.039	0.006	0.007	0.034	0.008	0.012	0.011	0.002	0.019	0.006	0.020	0.003	0.025	0.004	0.184

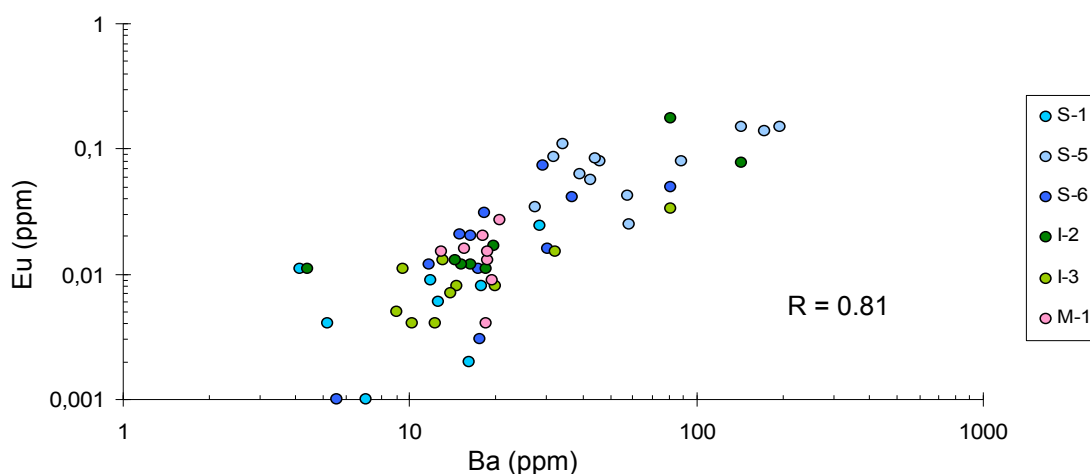
Por otra parte, las concentraciones medias de las REE de las muestras de cada perfil, normalizadas al PAAS (Post-Archaean Australian Average Shale) (McLennan, 1989), se han representado en la Fig. 5. 42, en la cual, y para establecer las comparaciones oportunas, se han representado también los arcnigramas correspondientes al mármol calcítico perteneciente al complejo Nevado-Filábride, así como el de la muestra de los travertinos de Pamukkale. En esta figura se observa que los arcnigramas correspondientes a los perfiles de las muestras de los travertinos de Alicún presentan una tendencia casi horizontal, que están separados y que son paralelos entre sí, lo que es debido a las variaciones en los contenidos medios de las REE totales. Destaca, como se vio en la Tabla 5. 10, los altos contenidos en estos elementos del perfil S-5. El paralelismo de los arcnigramas sugiere que durante la formación de los travertinos no se produjeron cambios significativos en los procesos de interacción agua-roca o en las condiciones físico-químicas de precipitación de estos travertinos.



**Fig. 5. 42.** Concentraciones medias en REE de cada perfil de la formación de travertinos de Alicún de las Torres normalizadas al PAAS de McLennan (1989). Para las comparaciones oportunas se han representado también una muestra de los travertinos termogénicos de Pamukkale (Uysal et al., 2007), en aspavioletas, y de los mármoles del complejo Nevado-Filábride (Alquife, Granada) (Torres-Ruiz, 2006), en aspavojas.



Por último, conviene analizar la anomalía positiva de Eu que se observa fundamentalmente en los perfiles I-2 e I-3, y menos acentuada en el resto. Anomalías positivas o negativas en este elemento han sido frecuentemente observadas en numerosos sistemas geológicos, las cuales han sido también objeto de numerosas interpretaciones (Condie et al., 1985; Condie et al., 1986; Gao y Wedepohl, 1995; Lee et al., 2004; Macrae et al., 1992; Martínez-Ruiz et al., 1999; Mazzucchelli et al., 1992; Niu y O'Hara, 2009; Zhang y Hsu, 2009). La interpretación más recurrida para tratar de explicar estas anomalías en un sistema magmático es la alta afinidad entre este elemento y las plagioclasas cálcicas. Este hecho explicaría que durante la cristalización magmática precoz de estos minerales el Eu se fraccione en ellos, sustituyendo al Ca y empobreciéndose así el magma resultante, el cual presentaría, como consecuencia, una anomalía negativa en este elemento. Por el contrario, magmas que asimilen rocas ricas en anortita presentarían la tendencia contraria. Es decir, anomalías positivas. En sistemas hidrotermales, este tipo de anomalías reflejan la contribución de fluidos de alta temperatura capaces de oxidar el  $\text{Eu}^{2+}$  a  $\text{Eu}^{3+}$  en las aguas, antes de que se produzca la precipitación mineral, proceso que se ve favorecido cuando se produce un descenso repentino de la temperatura de estos fluidos (Bau y Moller, 1992). En sistemas sedimentarios, estas anomalías se han relacionado con procesos diagenéticos de decarbonatación (Gao y Wedepohl, 1995; Macrae et al., 1992; Martínez-Ruiz et al., 1999). Otra interpretación que suele invocarse para explicar anomalías positivas de Eu es aquella que considera que las concentraciones obtenidas por ICP-MS son en realidad artefactos inducidos por la presencia del Ba, el cual provoca importantes interferencias (Banks et al., 1999; Uysal et al., 2007). Este hecho no se puede descartar del todo en los travertinos de Alicún de las Torres por la alta correlación ( $R=0.81$ ) existente entre ambos elementos (Fig. 5. 43). Sin embargo, conviene advertir que los perfiles más anómalos en Eu (I-2 e I-3) son los que presentan menor contenido en Ba (ver Fig. 5. 43). En consecuencia, en los travertinos de Alicún de las Torres no parece probable que los procesos diagenéticos incipientes descritos anteriormente sean los responsables de la anomalía positiva de Eu detectada en ellos, ni que tampoco esté relacionada con un artefacto analítico, por lo que la explicación más plausible de dicha anomalía es que este elemento se encuentre, al menos en parte, en forma de  $\text{Eu}^{2+}$ , ya que, según Rard (1985), esta forma sería lo suficientemente estable en las condiciones fisico-químicas del Sistema Termal aquí estudiado. En este caso, dadas las características cristaloquímicas del  $\text{Eu}^{2+}$ , similares a las del Ba y Sr (McLennan, 1989), sustituiría a éstos y al Ca en la estructura de la calcita del travertino.

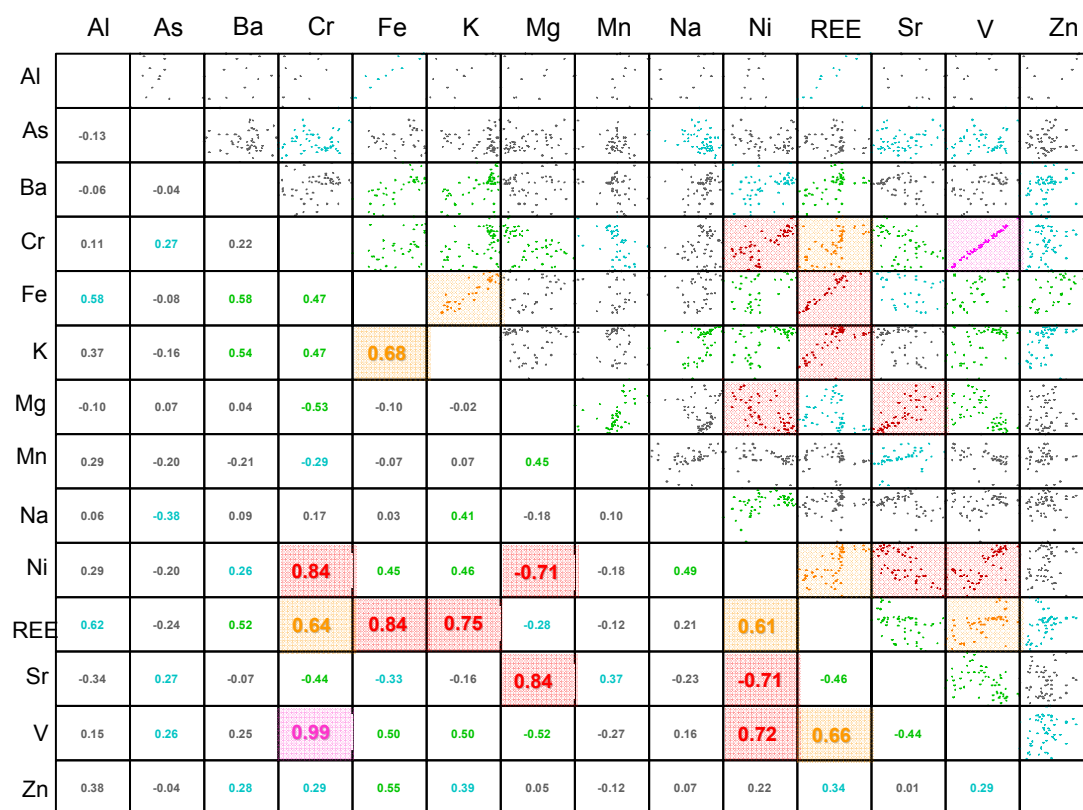


**Fig. 5. 43.** Gráfico de dispersión del Eu en función de los contenidos en Ba de las muestras de cada perfil. Las concentraciones de ambos elementos están expresadas en ppm y medidas mediante ICP-MS.

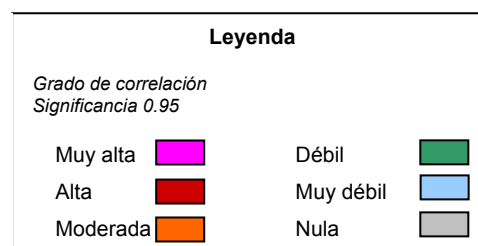
#### 5. 4. 3. Análisis Estadístico Multivariante

Para estudiar las relaciones existentes entre los elementos más interesantes de los travertinos de Alicún se ha realizado, al igual que para las aguas (Prado et al., 2010 b), un **análisis factorial** por el método de **Componentes Principales (ACP)**. Las variables seleccionadas han sido: i) todos los elementos mayores determinados, a excepción del Ca, por no presentar correlación significativa con el resto de los cationes ( $R < 0.3$ ); ii) los principales elementos menores presentes en los travertinos, como son el Sr, V, Cr, Ni, Ba, As y Zn; y iii) el contenido total en REE.

Para aplicar este tipo de análisis estadístico se han utilizado las 58 muestras analizadas pertenecientes a los 6 perfiles estudiados, y se ha realizado la matriz de correlación entre los elementos citados (Fig. 5. 44)



**Fig. 5. 44.** Matriz de correlación entre las variables (elementos) seleccionadas. En la zona inferior de la figura se muestran los coeficientes de correlación de Pearson, entre los que se han resaltado los pares con correlación media a muy alta. En la zona superior se han representado los diagramas de dispersión de cada par de variables. El color representa el grado de correlación entre ambas (ver leyenda)



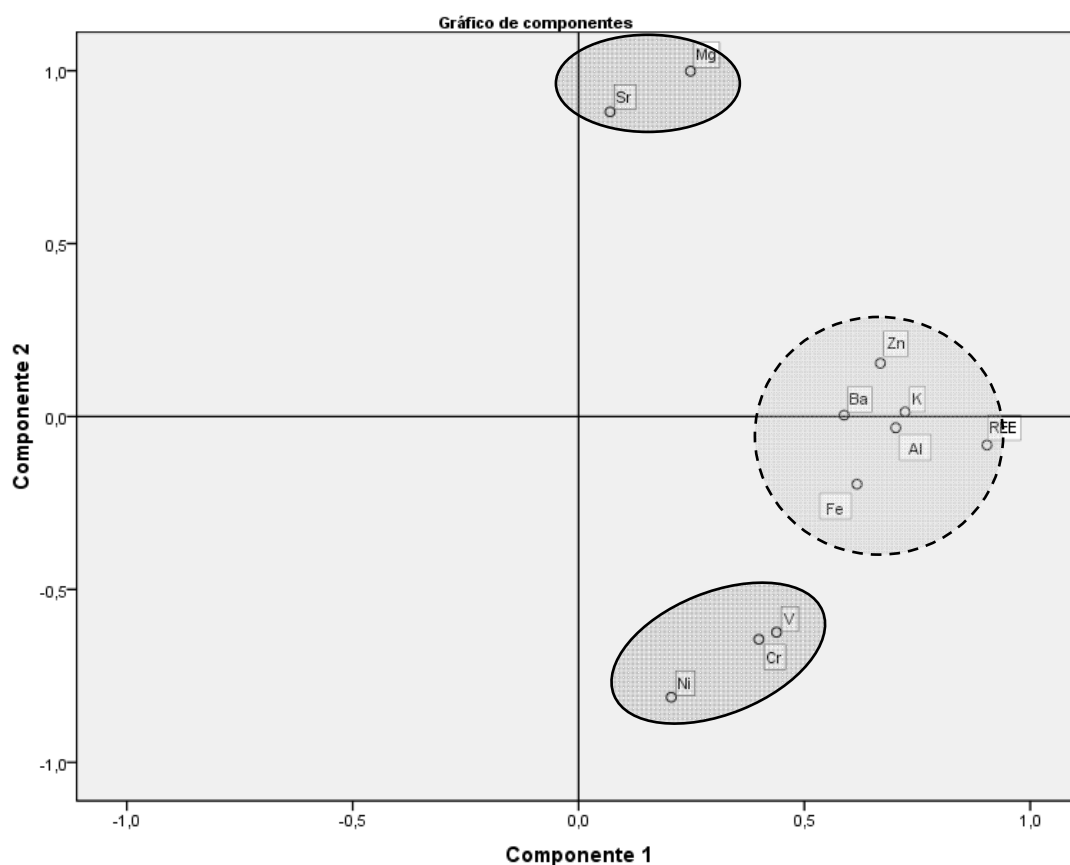
En esta figura se observa que la mayor correlación ( $R > 0.85$ ) es la existente entre el par Cr-V, con un coeficiente  $R > 0.99$ . También han sido considerados de interés los pares: Sr-Mg, REE-Fe, REE-K, Ni-Cr, V-Ni, Ni-Mg, Sr-Ni, por tener coeficientes de correlación comprendidos entre 0.85 y 0.7 (ver Fig. 5. 44). Además, los pares K-Fe, V-REE, Cr-REE y Ni-REE presentan una correlación moderada, con un coeficiente comprendido entre 0.6 y 0.7. El resto de pares de variables presentan una correlación prácticamente nula, con coeficientes inferiores a 0.6. Por último, sólo 3 variables (Na, As y Mn) no presentan correlación significativa ( $R < 0.5$ ) con el resto de los elementos. En consecuencia, el ACP se ha realizado sin considerar estas tres últimas variables y los primeros resultados se recogen en la Tabla 5. 11. De ellos se deduce que existen 2 componentes que explican casi el 67.9 % de la varianza total. El componente 1 explica el 49,7 %, mientras que el 2 explica el 18.2 %. La matriz de estructura (Tabla 5. 11 A) muestra que las variables con mayor peso sobre el primer componente son: el Fe, Al, K, Ba, Zn y las REE, mientras que la de mayor peso sobre el segundo son: el Mg, Sr, V, Cr y Ni. Además, de la tabla de comunalidades (Tabla 5. 11 B) se deduce que el Mg, Sr, V, Cr, Ni y REE están bien representadas por los nuevos componentes, ya que todas presentan coeficientes de

extracción cercanos al 0.8; mientras que el Fe, Al, K y Ba son las variables que quedan peor representadas por dichos componentes, ya que tienen coeficientes de extracción próximos a 0.5. Este hecho se explica fundamentalmente al comprobar que estos 4 elementos son los que menor correlación presentan con el resto (ver Fig. 5. 44).

**Tabla 5. 11.** Tabla de la varianza total explicada. En ella se resalta el porcentaje de la varianza total que explica cada uno de los nuevos componentes.

Componentes	% de la varianza	% acumulado
1	49.7	49.7
2	18.2	67.9

En el gráfico de Componentes Principales en el espacio factorial rotado (Fig. 5. 45) se observa que las variables Fe, Al, Zn, K, Ba y REE se agrupan en torno al componente 1 (eje de abscisas), mientras que las variables Mg, Sr, V, Cr y Ni se agrupan en el componente 2 (eje de ordenadas). En este último componente destaca la existencia de dos grupos de variables formados, el primero, por Sr y Mg, y el segundo, por V, Cr y Ni, pero que presentan correlaciones opuestas.



**Fig. 5. 45.** Gráfico de Componentes Principales en el espacio factorial rotado mediante el método Oblimin con Kaiser. En él se observa cómo las variables se agrupan en torno a dos componentes principales. El componente 1 está resaltado en oscuro con línea continua, y el 2 en discontinua.

**Tabla 5. 12.** A) Matriz en la que se recogen los coeficientes de estructura, los cuales indican el rango de correlación de las variables consideradas con cada componente creado. En negrita aparecen resaltados los coeficientes de estructura del componente al que pertenece cada variable. B) Tabla de comunalidades en la que aparecen todas las variables consideradas y su factor de extracción, el cual indica cómo quedan representadas las variables originales por los nuevos componentes creados.

**A**

Matriz de estructura	Componente	
	1	2
Fe	<b>.679</b>	-.393
Al	<b>.713</b>	-.257
Mg	-.072	<b>.919</b>
K	<b>.719</b>	-.218
Sr	-.212	<b>.859</b>
Ba	<b>.587</b>	-.184
V	.638	<b>-.764</b>
Cr	.605	<b>-.772</b>
Ni	.465	<b>-.877</b>
REE	<b>.931</b>	-.372
Zn	<b>.619</b>	-.060

Método de extracción: Análisis de Componentes Principales.

**B**

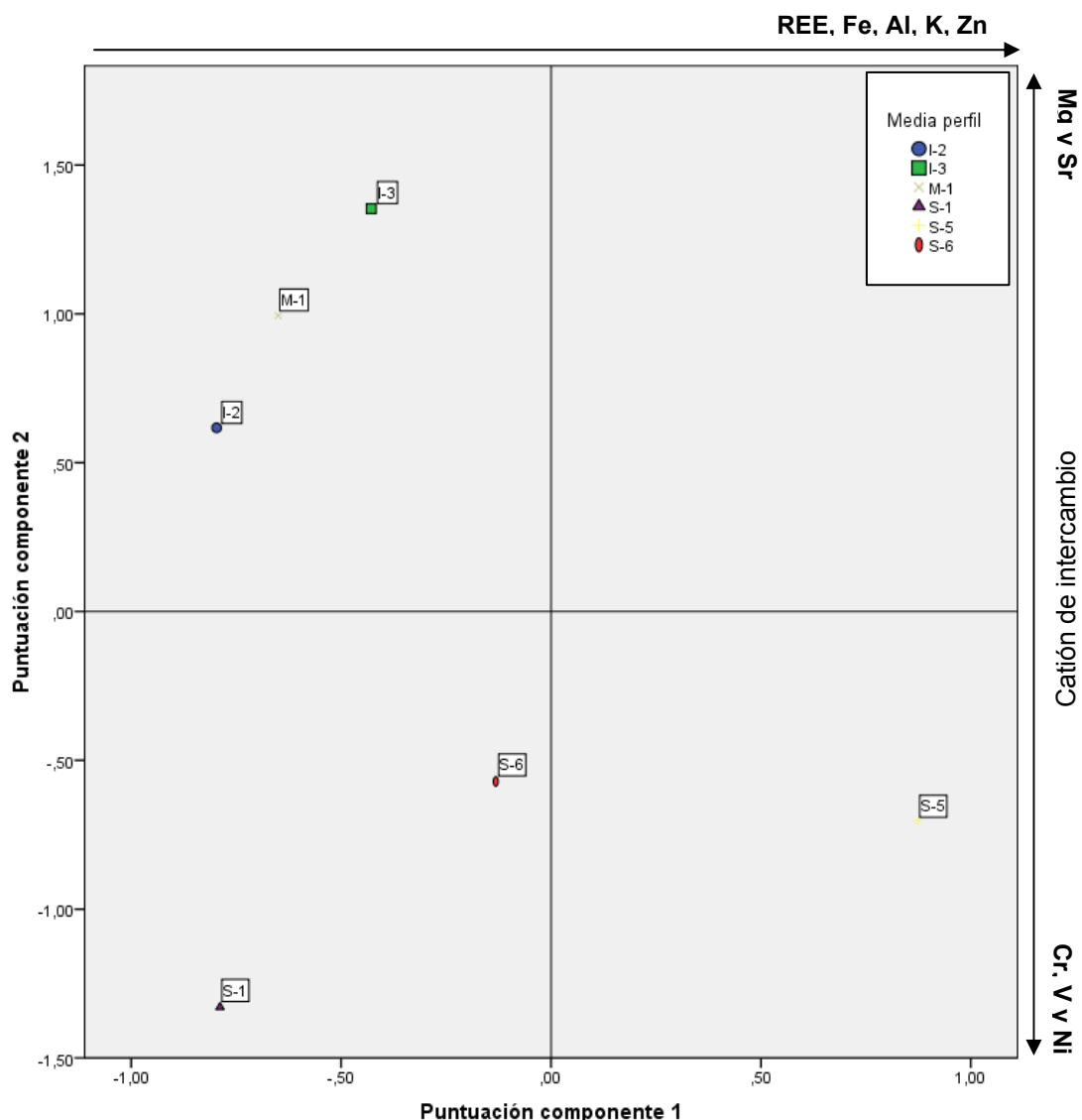
	Comunalidades	
	Inicial	Extracción
Fe	1.000	.495
Al	1.000	.509
Mg	1.000	.900
K	1.000	.516
Sr	1.000	.742
Ba	1.000	.344
V	1.000	.756
Cr	1.000	.739
Ni	1.000	.808
REE	1.000	.872
Zn	1.000	.404

Método de rotación: Normalización Oblimin con Kaiser.  
Método de extracción: Análisis de Componentes Principales.

En consecuencia, **el componente 1** sería el factor que agrupa las variables que están principalmente relacionadas con las partículas terrígenas heredadas, como son los aluminosilicatos de Fe y K, los cuales han sido identificados como minerales accesorios en el estudio de las muestras mediante MEB+EDX. En cambio, **el componente 2** agrupa las variables relacionadas fundamentalmente con la fracción carbonatada de las muestras, más concretamente representaría aquellos cationes que sustituyen al Ca en la estructura de la calcita.

Para finalizar con el ACP, la puntuación de cada perfil en cada uno de los dos componentes principales, calculada mediante regresión, se ha representado de la misma manera que las variables, en un diagrama de dispersión (Fig. 5. 46). En dicho gráfico se observa que las muestras pertenecientes al perfil S-5 son las que alcanzan mayores puntuaciones en el componente 1, lo que confirma que las muestras de este perfil son las de mayor contenido en REE y en el resto de las variables que definen dicho componente (ver Tabla 5. 12 A y Fig. 5. 45). Las muestras de los perfiles I-3, I-2 y M-1 son las que tienen las mayores puntuaciones positivas en el componente 2, mientras que las del perfil S-1 son las que también tienen altas puntuaciones, pero negativas, en el citado componente 2. Esto sugiere que, en las muestras de

los perfiles I-3, I-2 y M-1, los principales cationes que entran en la estructura de la calcita son el Mg y Sr, mientras que el Cr, V y Ni son los que entran en la estructura de dicho carbonato, en las muestras del perfil S-1



**Fig. 5. 46.** Gráfico de puntuación de las muestras para cada componente. En él se observa cómo las muestras de los perfiles se distribuyen según la puntuación obtenida mediante el ACP.

En resumen y a modo de conclusión, el Análisis de Componentes Principales ha permitido establecer las principales correlaciones existentes entre todos los elementos analizados, agrupando además las 12 variables en dos nuevos componentes: el **1**, que agrupa las variables Fe, Al, Zn, K, REE y, en menor medida, el Ba, representa fundamentalmente la fracción terrígena heredada y constituida por aluminosilicatos de Fe y K. El **componente 2**, que agrupa las variables Mg, Sr, Cr, V y Ni, representa los cationes que entran de una manera u otra en la estructura de la calcita de los travertinos. Este análisis se ha complementado representado en el gráfico de componentes principales la puntuación obtenida por cada perfil en cada componente, lo que ha permitido concluir que, en general, las muestras del perfil S-5

son las que tienen mayor concentración de fracción terrígena heredada, mientras que, en lo que se refiere a los cationes que entran en la estructura de la calcita, en las muestras de los perfiles de las Unidades Intermedia e Inferior (I-2, I-3 y M-1) predominan el Mg y Sr, y en las de los perfiles de la Unidad Superior (S-1, S-5 y S-6) son el Cr, V y Ni los elementos que predominan en la calcita. Este hecho sugiere que dicho carbonato ha actuado como filtro para los elementos pesado citados, actuando más eficazmente durante el periodo en el que precipitaron los travertinos de la Unidad Superior.

#### 5. 4. 4. Geoquímica Isotópica

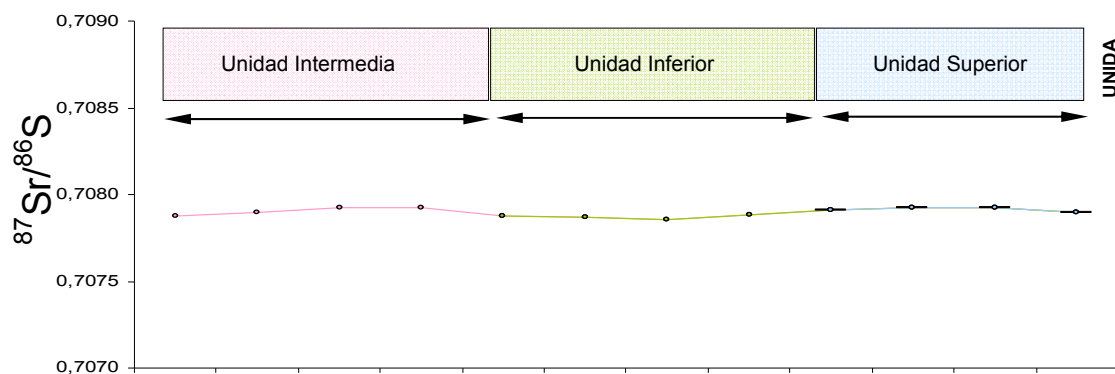
En este apartado se incluye el estudio de isótopos del Sr, U y de los medioambientales, C y O, el cual ha permitido: i) determinar el origen y estimar la edad de las rocas constitutivas del acuífero principal de las aguas madres de la formación de travertinos de Alicún; ii) establecer de manera relativamente precisa la cronoestratigrafía de dicha formación; y iii) reconstruir las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales del periodo de precipitación de los travertinos citados. Esto último se ha realizado además con el fin de comprobar en qué medida las diferentes condiciones ambientales han afectado a las características de los travertinos, las cuales pueden estar relacionadas por los procesos de desgasificación (pérdida de CO<sub>2</sub>) de sus aguas madres, hecho de vital importancia para la evaluación de la seguridad de un almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>.

##### a. Isótopos de Sr

Las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las 12 muestras analizadas, distribuidas equitativamente en los tres perfiles estudiados (Tabla 5. 13 y Fig. 5. 47), son muy constantes en todos los perfiles con variaciones prácticamente inapreciables.

**Tabla 5. 13.** Composición isotópica de las muestras analizadas en los travertinos de Alicún de las Torres.

Unidad	Muestra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\sigma$
Superior	S1-230	0.707898	0.003
	S5-600	0.707926	0.002
	S5-650	0.707921	0.002
	S6-300	0.707912	0.001
Inferior	I2-100	0.707880	0.002
	I2-200	0.707855	0.002
	I3-50	0.707872	0.002
	I3-250	0.707878	0.002
Intermedia	M1-0	0.707922	0.002
	M1-100	0.707921	0.002
	M1-150	0.707896	0.002
	M1-350	0.707877	0.002
<b>Media</b>		<b>0.707896</b>	<b>0.002</b>



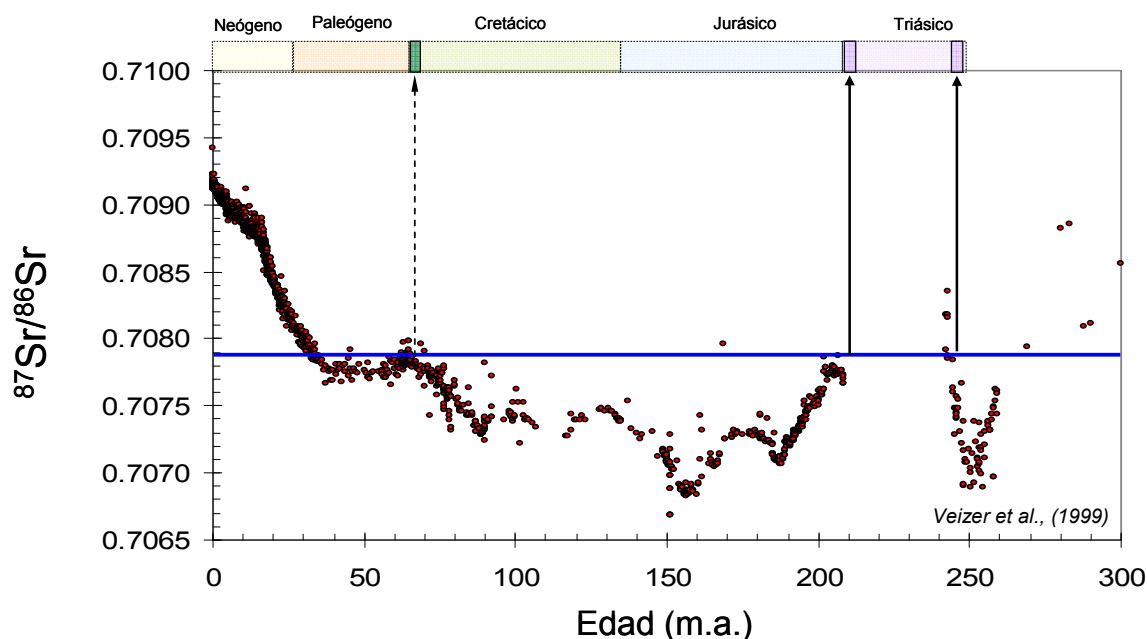
**Fig. 5. 47.** Representación gráfica de las relaciones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las muestras analizadas y agrupadas por perfiles.

Los valores de esta relación están comprendidos entre 0.707855 y 0.707926, con un valor medio de 0.707896, los cuales son coherentes con los obtenidos por Torres-Ruiz (2006) en los mármoles calcínicos del complejo Nevado-Filábride (0.7077 y 0.7085), los cuales forman parte del basamento de la Cuenca de Guadix-Baza. Todos estos valores, de acuerdo con Veizer et al. (1999), son similares a los que presentaba el agua de los océanos al inicio y final del Triásico ( $\approx 240$  y  $205$  m.a., respectivamente), así como al final del Cretácico ( $\approx 70$  m.a.) (Burke et al., 1982; Veizer et al., 1999) (Fig. 5. 48). Por lo tanto, las aguas madres de los travertinos de Alicún de las Torres, que son las responsables de la signatura de estas rocas, tuvieron que interaccionar con rocas formadas durante dichos periodos de tiempo (ver Fig. 5. 48). En este sentido, de acuerdo con el contexto geológico e hidrogeológico de la zona (Prado et al., 2010 b), los únicos materiales que cumplen con dichas condiciones de edad son los cretácicos del Subbético, que constituyen el acuífero de las aguas del denominado flujo A, y las formaciones carbonáticas que conforman el acuífero alpujárride, las cuales están localizadas al sur de los manantiales termale de Alicún de las Torres y que parecen tener conexión directa con ellos (Prado et al., 2010 b)

#### *b. Isótopos de U y Geocronología*

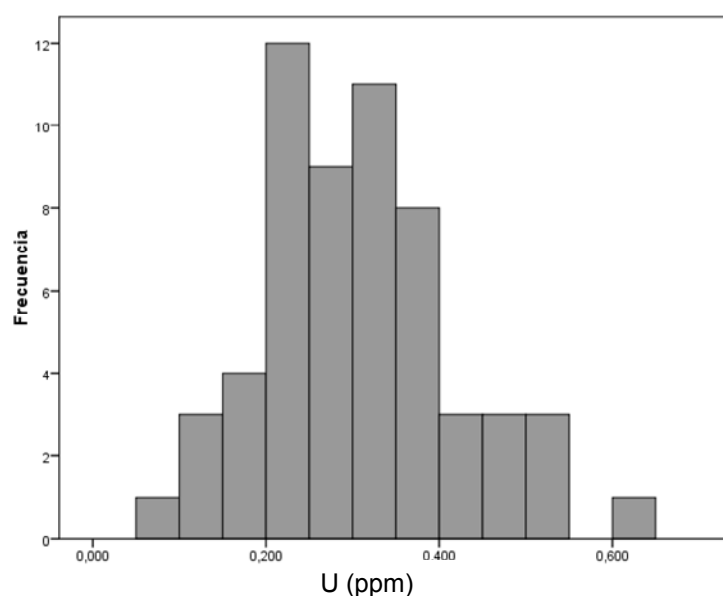
Para la datación de las muestras de travertinos se ha empleado el método  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  que permite datar muestras con edades comprendidas entre 2 y 350 ka aproximadamente, siempre que la muestra de la roca haya permanecido cerrada para dichos radionucleidos desde su formación. No son válidas tampoco las muestras con material detrítico o que se hayan contaminado durante su recogida o manipulación en el laboratorio. La presencia de material detrítico se identifica por la presencia de  $^{232}\text{Th}$ , cabeza de la serie de desintegración radiactiva natural del Th. Sin embargo, incluso en los casos de muestras no aptas para su datación, los desequilibrios en las series radiactivas naturales del  $^{238}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$  proporcionan información útil sobre algunos de los procesos que han podido afectar a las muestras en su pasado más o menos reciente.





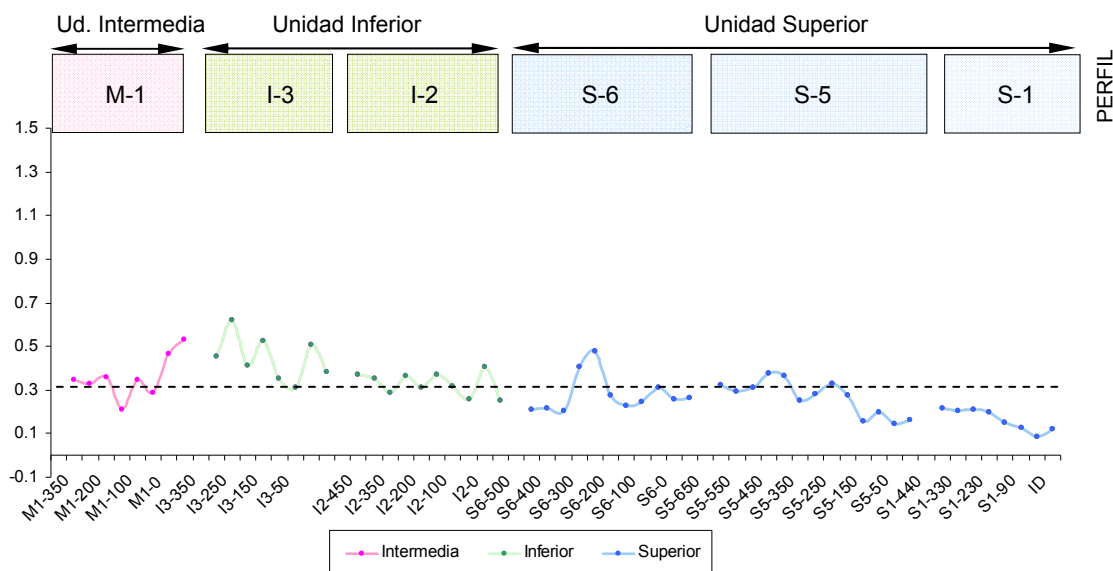
**Fig. 5. 48.** Variaciones durante los últimos 300 m.a. de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el agua del mar. La línea azul representa la composición isotópica media de los travertinos de Alicún de las Torres. Las flechas indican los periodos en los que el agua de los océanos tenía una relación isotópica similar a la de los travertinos de Alicún.

La concentración de U en las 58 muestras de travertinos, determinada mediante ICP-MS, varía entre 0.085 y 0.618 ppm (ver Anexo 2B), con un valor medio de 0.382 ppm (Fig. 5. 49). Estos valores, en relación con el contenido medio U en las aguas de los manantiales termales de Alicún (1.6 ppb), sugieren que los travertinos están actuando como filtro para este elemento, concentrándolo, tal y como ocurría para el Cr, V y Ni. Sin embargo, hay que tener en cuenta también los componentes terrígenos heredados de estas rocas, los cuales pueden aportar U siempre que se hayan disuelto, total o parcialmente, durante la preparación de la muestra.



**Fig. 5. 49.** Histograma de la concentración de U en las muestras analizadas de los travertinos de Alicún de las Torres.

Del análisis de la distribución del contenido en U en cada una de las Unidades (Fig. 5. 50) se desprende que, si bien los contenidos más bajos en U se localizan en las muestras del perfil S-1, no se aprecian, en general, grandes variaciones en el contenido en este elemento en toda la formación de travertinos. Este hecho es indicativo de que en estas rocas no ha tenido lugar proceso de lixiviación alguno de este elemento, como se ha demostrado al determinar las relaciones  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  en 20 muestras de las tres Unidades estudiadas (Tabla 5. 14). Esto ha permitido considerar estas muestras útiles para su datación mediante el método U-Th.



**Fig. 5. 50.** Representación gráfica de los contenidos en U de las muestras de las tres Unidades estudiadas de travertinos. La línea discontinua representa el valor medio de la formación.

Del análisis de los resultados de la Tabla 5. 14 se puede afirmar que la relación de actividades  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  es muy similar en todas las muestras, variando entre 1.306 y 1.674, valores que son similares a los de las aguas de los manantiales termales de Alicún, lo que sugiere que el U retenido por los travertinos conserva la misma señal isotópica que la de sus aguas madres (Prado et al., 2010 b). Por el contrario, en los valores de la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  sí se observan importantes variaciones, por lo que se han diferenciado tres escenarios distintos a la hora de considerar la validez de las edades absolutas calculadas por este método.

- El primer escenario lo constituyen aquellas muestras sin o con mínima contaminación de material detrítico, las cuales se caracterizan por un valor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 20$ . Estas muestras permiten obtener edades que, en principio, podrían considerarse las de la formación de la fracción carbonatada. Sin embargo, el que una muestra sea apta para ser datada por este método, no implica que en ella no se hayan producido procesos geoquímicos relevantes como: lixiviación, recristalización, etc., que hagan necesario interpretar la edad calculada sobre la base de estos procesos y compararla con datos obtenidos por otras técnicas de datación. A este escenario pertenecen las muestras: S1-90, S6-300, I2-500, I3-0, I3-50, I3-200, I3-300, M1-0, M1-200 y M1-400.

**Tabla 5. 14.** Contenidos en U y principales relaciones de actividades determinadas para datar las muestras de travertino.

Unidad	Muestra	U (ppm)	Relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	Relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Relación de actividades $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	Edad (Ka)
SUPERIOR	S1-90	0.085	>20	$1.568 \pm 0.052$	$1.720 \pm 0.066$	*
	S2-50	0.159	9.2	$1.385 \pm 0.070$	$0.923 \pm 0.049$	$216 \pm 45$
	S5-300	0.328	3.3	$1.397 \pm 0.059$	$0.893 \pm 0.045$	$197 \pm 33$
	S5-550	0.309	4.5	$1.401 \pm 0.038$	$0.827 \pm 0.041$	$165 \pm 21$
	<i>S6-100</i>	<i>0.308</i>	<i>5.5</i>	<i><math>1.396 \pm 0.048</math></i>	<i><math>0.115 \pm 0.007</math></i>	<i><math>13.3 \pm 0.9</math></i>
	S6-300	0.475	>20	$1.361 \pm 0.047$	$0.727 \pm 0.040$	$135 \pm 11$
	S6-350	0.407	10.3	$1.306 \pm 0.038$	$0.699 \pm 0.019$	$122 \pm 6$
INFERIOR	I2-50	0.408	0.97	$1.587 \pm 0.059$	$0.488 \pm 0.024$	69.5
	I2-500	0.372	>20	$1.532 \pm 0.049$	$0.322 \pm 0.002$	$41.2 \pm 2.5$
	I3-0	0.381	>20	$1.642 \pm 0.061$	$0.396 \pm 0.026$	$53 \pm 3$
	I3-50	0.505	> 20	$1.590 \pm 0.037$	$0.317 \pm 0.019$	$39.5 \pm 3$
	I3-200	0.526	>20	$1.561 \pm 0.054$	$0.390 \pm 0.017$	$52 \pm 3$
	I3-250	0.410	11	$1.674 \pm 0.058$	$0.341 \pm 0.017$	$44 \pm 3$
	I3-300	0.618	> 20	$1.530 \pm 0.037$	$0.327 \pm 0.019$	$42 \pm 3$
INTERMEDIA	M1-0	0.528	>20	$1.633 \pm 0.067$	$0.186 \pm 0.008$	$22 \pm 1$
	M1-50	0.464	7.6	$1.567 \pm 0.040$	$0.209 \pm 0.027$	$25.2 \pm 2$
	M1-200	0.210	>20	$1.489 \pm 0.055$	$0.148 \pm 0.024$	$17 \pm 3$
	<i>M1-400</i>	<i>0.347</i>	<i>&gt;20</i>	<i><math>1.505 \pm 0.046</math></i>	<i><math>0.538 \pm 0.027</math></i>	<i><math>80 \pm 6</math></i>
	M2-100	0.458	~10	$1.436 \pm 0.041$	$0.055 \pm 0.004$	$6.2 \pm 0.5$
	M2-235	0.345	2.5	$1.343 \pm 0.052$	$0.048 \pm 0.005$	$5.4 \pm 0.5$

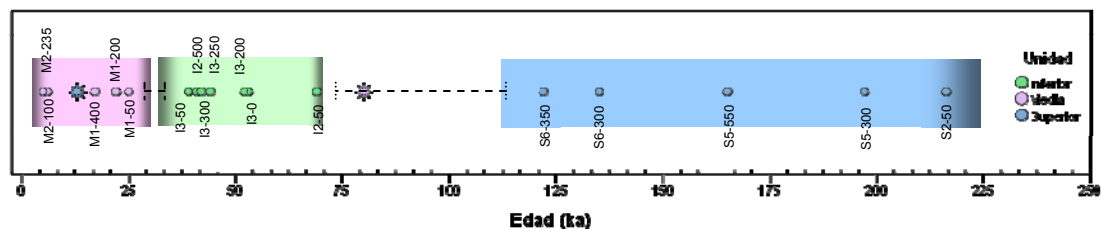
\*Relación de actividades  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  superior al máximo para la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  determinada. Los valores de las muestras que aparecen en cursiva se han considerado anómalos y son objeto de explicación detallada en el texto.

- El segundo escenario lo constituyen aquellas muestras con cierta contaminación de elementos detríticos, caracterizadas por unos valores de la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  comprendidos entre 7 y 11. Las edades calculadas para estas muestras pueden considerarse válidas ya que, aunque no existe consenso sobre los valores a partir de los cuales la datación no sería aceptable, un valor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  inferior a 5 sería el límite por debajo del cual la incertidumbre en la edad calculada puede considerarse importante (Ludwig y Paces, 2002), mientras que valores mayores que 10 se consideran aceptables. A este escenario pertenecen las muestras S2-50, S6-350, I3-250 y M1-50.
- El tercer escenario lo constituyen aquellas muestras con valores de relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 7$ , para las que, en principio, la edad calculada no debe considerarse como máxima o mínima, ya que no se puede conocer la contribución del material detrítico en la cantidad de  $^{230}\text{Th}$  y U de la muestra, ya que dicho material detrítico puede contener cantidades de U iguales o superiores a las del travertino puro. A este escenario sólo pertenecen las muestras I2-50 y M2-235.

En cuanto a las edades determinadas en cada una de las muestras (ver Tabla 5. 14) se puede argumentar lo siguiente:

- En las muestras pertenecientes a los perfiles de la **Unidad Superior** se han calculado unas edades comprendidas entre  $\approx 216 \pm 45$  y  $122 \pm 6$  ka (Fig. 5. 51), con un sólo valor anómalo de 13.3 ka, perteneciente a la muestra S6-100. En el estudio petrográfico de esta última muestra se observaron frecuentes huellas indicativas de haber sufrido procesos recientes de precipitación de calcita secundaria, la cual rellena los poros de la matriz micrítica de la muestra, hecho que puede ser el responsable de su rejuvenecimiento. Además, la edad de la muestra S1-50 no ha podido determinarse ya que, a pesar de no contener  $^{232}\text{Th}$ , presenta un valor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  superior a la permitida en la serie natural de desintegración del  $^{238}\text{U}$ , el cual debería estar comprendido entre 0 y 1.15, intervalo impuesto por la relación de actividades  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  de la muestra. La interpretación más plausible de este hecho es la actuación de un importante proceso lixiviación del U total de la muestra, dejando en ella un exceso de  $^{230}\text{Th}$  por la alta insolubilidad de este elemento. Es decir, el  $^{230}\text{Th}$  de la muestra no está sustentado por la cantidad de U de la misma, hecho que parece confirmarse al observar el bajo contenido en U de esta muestra (ver Tabla 5. 14). Además, el que la muestra tenga un valor de la relación  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  similar al del resto de las muestras y a la del agua de los manantiales termales, sugiere que el proceso de lixiviación afectó por igual a ambos isótopos. Es decir al  $^{238}\text{U}$  y  $^{234}\text{U}$ . En consecuencia, en esta Unidad Superior se observa que las muestras más recientes son las del perfil S-6, seguidas por las del perfil S-5. Dada la anomalía detectada en esta última muestra (S1-50), no se dispone de datación alguna del perfil S-1. Sin embargo, si se considera su posición estratigráfica en la formación, por debajo de los dos perfiles anteriores (S-5 y S-6), se puede asumir que su edad es mayor que la de estos últimos.
- Las muestras pertenecientes a los perfiles de la **Unidad Inferior** presentan edades muy homogéneas y comprendidas entre  $\approx 39.5 \pm 3$  y  $69.5$  ka (Fig. 5. 51). Entre ellas, la edad de la muestra I2-50 (69.5 ka) podría considerarse, a pesar de lo comentado para las muestras del tercer escenario, como máxima, ya que el valor de 0.97 para la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  indica que está contaminada por materiales detríticos. Además, si se consideran las edades calculadas para las muestras de los perfiles I-2 e I-3 se observa que las muestras de la parte superior del primero tienen edades ligeramente inferiores a las de la base del perfil I-3, lo cual sugiere que ambos perfiles se depositaron casi simultáneamente en el periodo comprendido entre  $\approx 53 \pm 3$  y  $39.5 \pm 3$  ka.
- Las muestras pertenecientes a la **Unidad Intermedia**, que se encuentran aparentemente en continuidad estratigráfica y por encima de la Unidad Inferior, tienen unas edades comprendidas entre  $\approx 5.4 \pm 0.5$  ka, en la parte alta del perfil M-2, y más de  $25.2 \pm 2$  ka, en la parte baja del perfil M-1 (Fig. 5. 51). No obstante, en una muestra de la parte alta del

perfil M-1 se ha obtenido una edad de  $\approx 80$  ka que, en principio, se aparta ostensiblemente de las edades de las otras 5 muestras de esta Unidad. Una posible explicación es que esta muestra hubiese sido afectada por un proceso de lixiviación de U menos intenso que el que experimentó la muestra S1-50, ya explicada al tratar la Unidad Superior.



**Fig. 5. 51.** Representación de las edades calculadas para las muestras de travertinos pertenecientes a las tres Unidades que constituyen la formación de Alicún. Las muestras se han agrupado por Unidades. Las estrellas en el gráfico representan las dataciones consideradas anómalas.

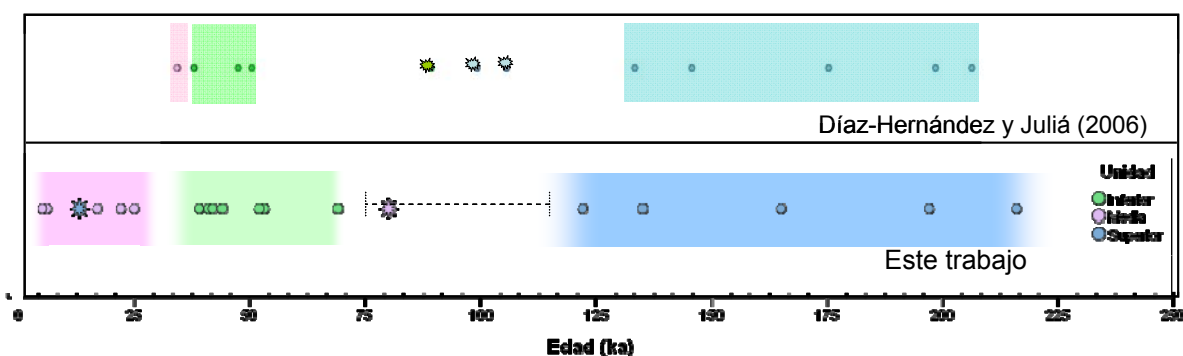
Los datos aquí obtenidos se han comparado con los resultados aportados por Díaz Hernández et al. (2000) y Díaz-Hernández y Juliá (2006) (Tabla 5. 15 y Fig. 5. 52). Los primeros autores realizaron 8 dataciones en muestras procedentes de las 3 Unidades de travertinos diferenciadas y también por el método de espectroscopia  $\alpha$ , según la metodología propuesta por Bischoff y Fitzpatrick (1991). Las edades así obtenidas fueron de  $144 \pm 5$  y  $115 \pm 0.6$  ka. Posteriormente, y siguiendo el mismo método, Díaz-Hernández y Juliá (2006) obtuvieron unas edades comprendidas entre  $97 \pm 5$  y  $205 \pm 15$  ka para la misma Unidad (ver Fig. 5. 52). Estos resultados son, en general concordantes con los obtenidos en este trabajo, a excepción de la muestra más joven, que para los autores citados tiene aproximadamente 25 ka menos que la muestra más reciente datada en este estudio. Sin embargo, la muestra más joven datada por Díaz-Hernández y Juliá (2006) tiene claras evidencias de estar contaminada por materiales detríticos por tener un valor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  de 1.5. Por lo tanto, estos autores, al exceptuar dicha muestra anómala, consideraron que el periodo cubierto por la Unidad Superior está comprendido entre  $205 \pm 15$  y  $132 \pm 6$  ka, que es ligeramente más constreñido que el obtenido en este trabajo (216 ka y  $\approx 122$  ka).

Para las dataciones realizadas por Díaz-Hernández et al. (2000) y Díaz-Hernández y Juliá (2006) en la Unidad Inferior utilizaron, primero, 2 muestras y, después, 3 más. Las 2 primeras dieron 48 y 87 ka, mientras que las 3 siguientes dieron edades de  $45 \pm 1.6$ ,  $36 \pm 0.9$  ka y  $36 \pm 0.8$  ka, edades que son también coherentes con las obtenidas en este trabajo, a excepción de la muestra más antigua datada por estos autores. Esta última muestra se caracteriza por un valor de la relación  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  muy bajo y un contenido en U total más bajo que las muestras de la misma Unidad analizadas por Díaz-Hernández y Juliá (2006), lo que puede indicar un ligero proceso de lixiviación del U que enriqueciera la relación  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , resultando así una edad de la muestra algo mayor que la real.

Por último, en los dos trabajos citados, se dataron 2 muestras de la Unidad Intermedia, obteniendo unas edades de  $32 \pm 0.6$  y  $32 \pm 0.8$  ka, edades que son aproximadamente 7 ka más antiguas que las obtenidas en este trabajo.

**Tabla 5. 15.** Edades (ka) obtenidas por Díaz-Hernández y Juliá 2006 y en este trabajo para los travertinos de Alicún de las Torres.

Unidad	Este trabajo		Díaz-Hernández y Juliá (2006)	
	Más antigua	Más moderna	Más antigua	Más moderna
Superior	$216 \pm 45$	$122 \pm 6$	$205 \pm 15$	$132 \pm 6$
Inferior	69.5	$39 \pm 3$	$45 \pm 1.6$	$36 \pm 0.8$
Intermedia	$25.2 \pm 2$	$5.4 \pm 0.5$	$32.3 \pm 0.6$	$32.6 \pm 0.8$



**Fig. 5. 52.** Comparación entre las edades obtenidas por Díaz-Hernández y Juliá (2006) y las de este trabajo. Las estrellas de la figura representan las muestras consideradas anómalas.

De acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo y con las comparaciones realizadas se sugiere que la Unidad Superior de los travertinos de Alicún tiene una edad comprendida entre al menos  $216 \pm 45$  y  $\approx 122 \pm 6$  ka (Fig. 5. 53). La Unidad Inferior se formó durante aproximadamente 30 ka y su edad está comprendida entre  $\approx 69.5$  y  $39 \pm 3$  ka (Fig. 5. 54). La última Unidad en depositarse fue la Intermedia, que lo hizo en continuidad estratigráfica con la anterior, y que tiene una edad comprendida entre  $\approx 25.2 \pm 2$  y  $5 \pm 0.5$  ka (Fig. 5. 55). Sin embargo, esta Unidad podría ser algo más antigua ( $32 \pm 0.8$  ka), si se tienen en cuenta los datos de Díaz-Hernández y Juliá (2006). Ante estos datos, conviene aclarar que ellos están en aparente contradicción con la nomenclatura dada a las tres Unidades, ya que las Unidades Inferior e Intermedia son más recientes que la Unidad Superior (Véase apartado 2.1. 3. d).

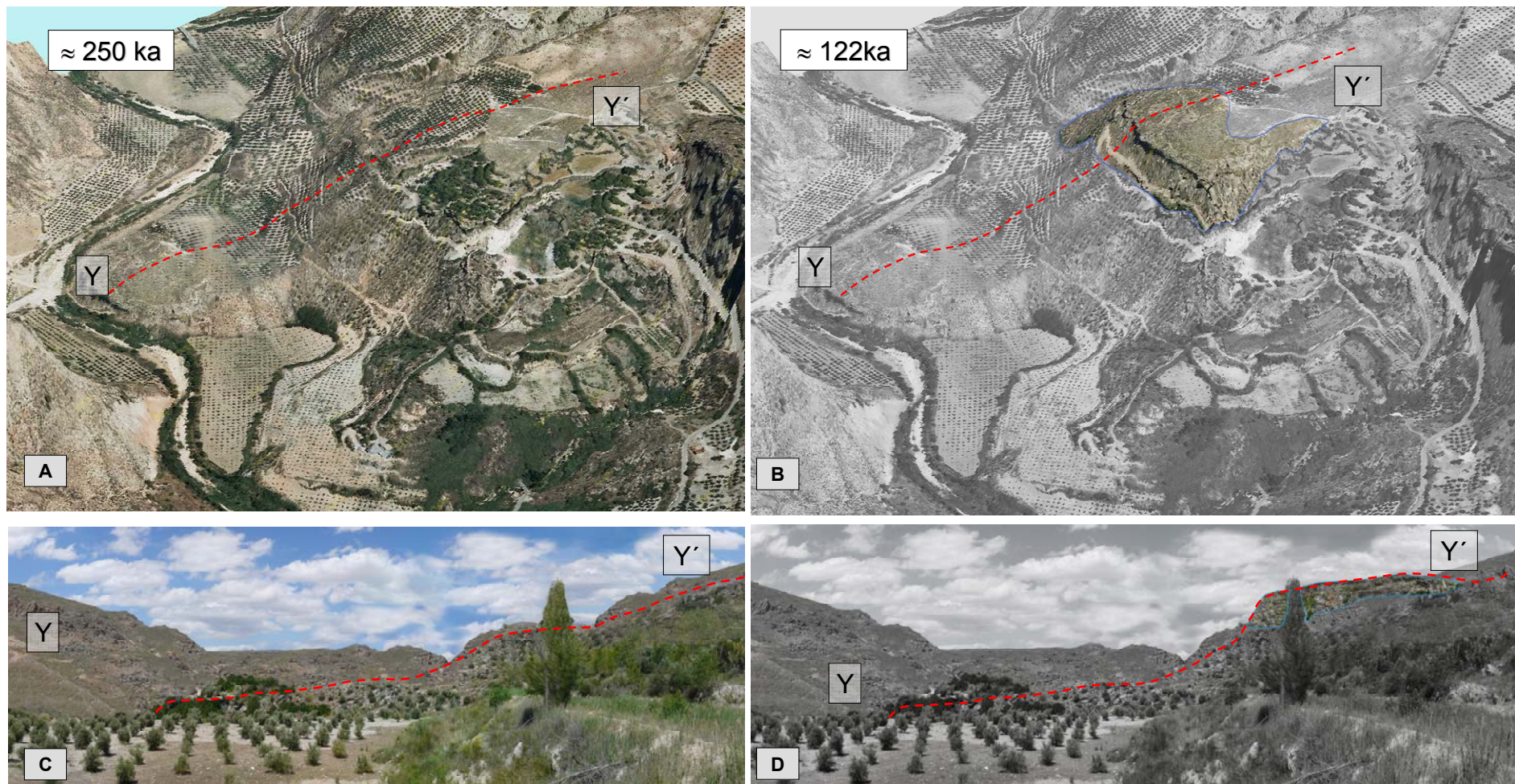
Esta disposición, un tanto irregular, de las Unidades en relación con su edad podría explicarse considerando conjuntamente 3 factores: i) la **distancia** recorrida por la lámina de agua desde el manantial hasta la zona de precipitación del travertino; ii) el **tiempo** necesario para que el agua comience a precipitar el travertino; y iii) la **velocidad** de la lámina de agua. Por tanto se pudieron dar tres escenarios diferentes que explicaría esta disposición anómala:

1. El primer escenario conllevaría que la distancia recorrida por la lámina de agua hasta el comienzo de la precipitación del travertino fuese constante, lo que implicaría la migración en la horizontal de los manantiales desde la posición que tuviese cuando se

formó la Unidad Superior hasta otra localizada en la cabecera de las Unidades Inferior e Intermedia. Esta hipótesis implicaría la existencia de alguna huella o resto de la situación del manantial durante la formación de las últimas Unidades citadas, como en *Bagni de Sant Filippo*, cerca de Monte Amiata (Brogi et al., 2010) y en las termas de Rapolano (Brogi, 2008), ambos en Italia. Sin embargo, dicha huella no ha sido localizada y esta hipótesis supondría, además, que el manantial hubiese experimentado una migración de ida y vuelta, ya que su localización actual parece ser la misma que cuando se formó la Unidad Superior, hace más de 215 ka. Además, la relación entre los manantiales y la falla que delimita, hacia el norte, el acuífero del Cerro de la Raja es evidente. Por consiguiente, estos argumentos hacen descartar esta primera hipótesis.

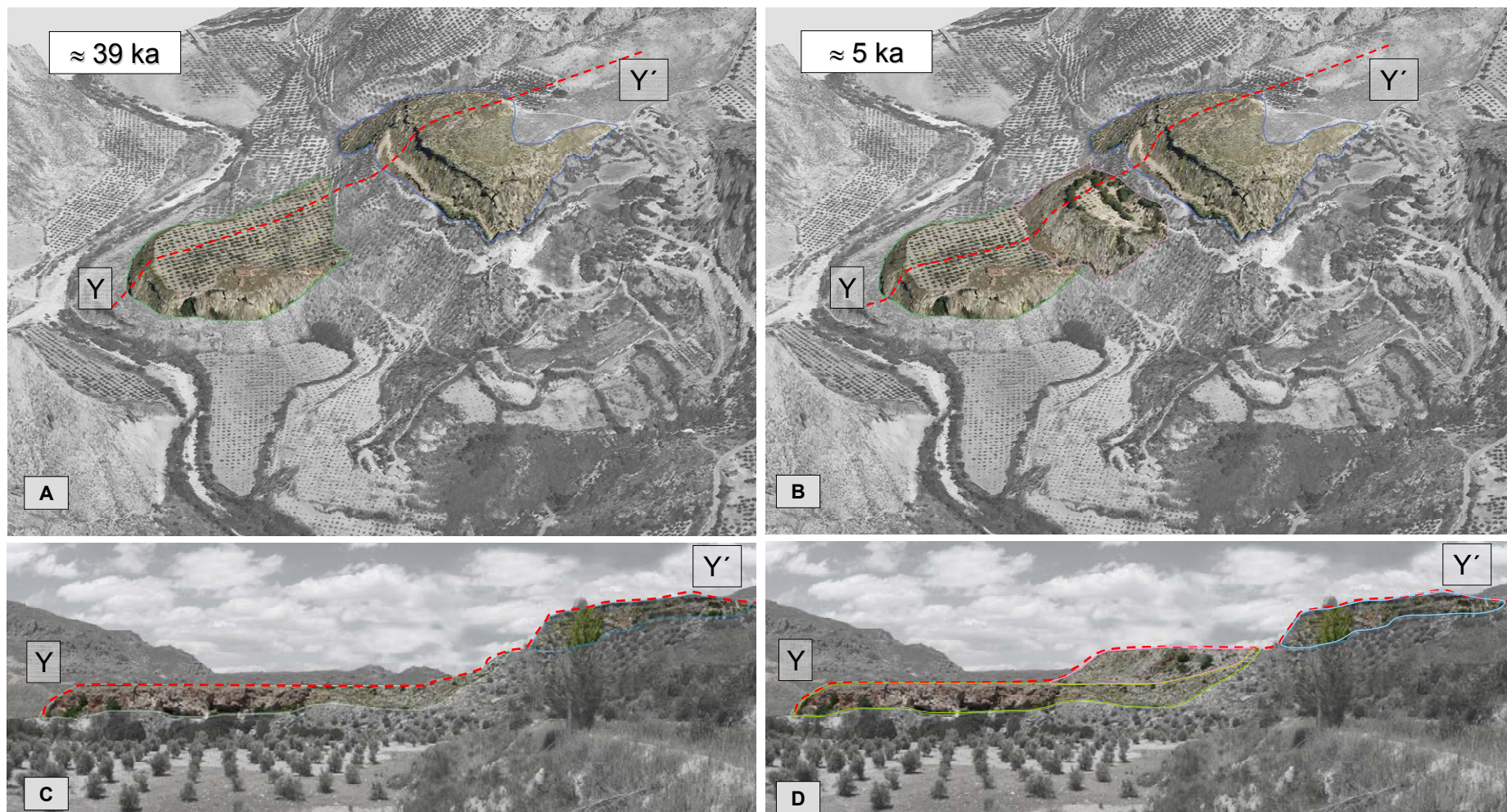
2. Si se elimina la hipótesis discutida anteriormente, habría que admitir que el comienzo de la precipitación de los travertinos varió desde la formación de la Unidad Superior a la de las Unidades Inferior e Intermedia. En consecuencia, la lámina de agua recorrería una distancia mayor para que comenzara a precipitar su carga carbonatada, formando primero y a más distancia del manantial las Unidades Inferior e Intermedia. Este hecho podría haberse producido por 2 razones: i) que transcurriera un tiempo mayor hasta que comenzara a precipitar el travertino, lo que estaría relacionado con variaciones en las condiciones fisicoquímicas del agua (p.ej. Tª del manantial); y ii) por un aumento en la velocidad de la lámina de agua, lo que podría explicar que, sin grandes variaciones en las condiciones fisicoquímicas del agua, la precipitación de los travertinos se produjera a una distancia mayor de la actual. Este aumento de la velocidad podría haber estado condicionado bien por una reactivación neotectónica de las fallas de la zona que causaran un basculamiento de la plataforma ocupada actualmente por los travertinos, o por diferencias en el caudal de agua del manantial, de manera que, cuando la lámina de agua fuese mayor, ésta recorriera mayores distancias antes de precipitar los carbonatos disueltos en ella.





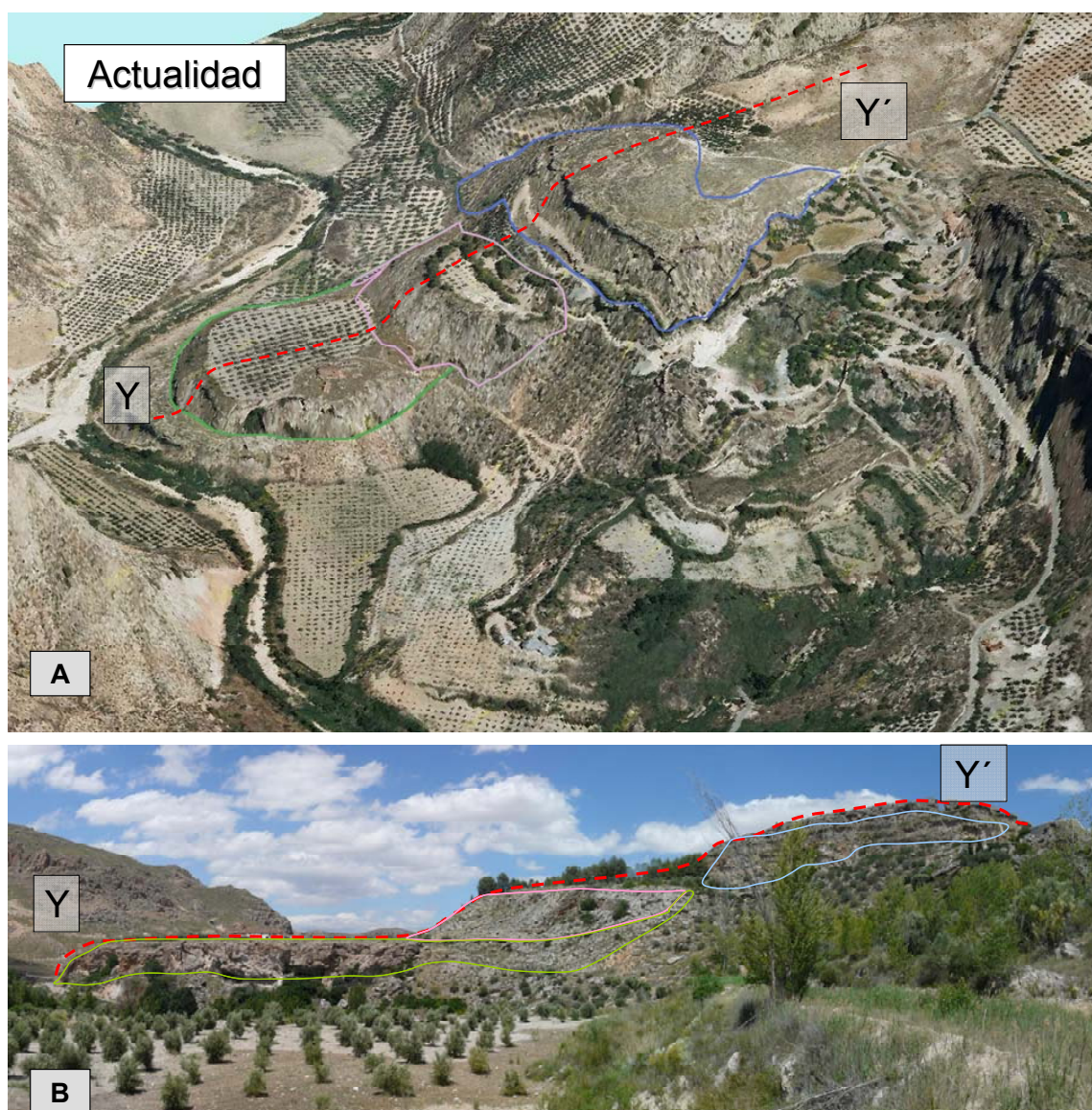
**Fig. 5. 53.** A) Vista aérea de la zona sin travertinos, hace 250 ka. B) idem hace 122 ka, con la Unidad Superior de travertinos ya formada. C) Vista frontal del perfil Y-Y' (NO-SE) de la figura A, en el que se representa la zona hace 250 ka y sin travertinos. D) idem que C pero hace 122 ka, con la Unidad Superior ya formada. En las Figs. B y D las zonas en color representan la Unidad Superior de travertinos, mientras que las zonas en blanco y negro representan los materiales del basamento eoceno. Y-Y' es la intersección entre un plano vertical y la superficie topográfica. Esta reconstrucción paleoestratigráfica se ha realizado utilizando el Software Photoshop CS3.





**Fig. 5.54.** A) Vista aérea de la zona en la que están representadas las Unidades superior e inferior hace 39 ka. B) idem en la que están representas las tres Unidades, hace 5.2 ka. C) Vista frontal del perfil Y-Y' (NO-SE) de la figura A, en el que se representa la zona hace 39 ka. D) idem que C pero hace 5.2 ka. Las zonas en color representan los travertinos, mientras que las zonas en blanco y negro representan los materiales del basamento eoceno. Y-Y' es la intersección entre un plano vertical y la superficie topográfica. Esta reconstrucción paleoestratigráfica se ha realizado utilizando el Software Photoshop CS3.





**Fig. 5. 55.** A) Vista aérea de la zona en la que están representadas las tres Unidades en la actualidad. B) Vista frontal del perfil Y-Y' (NO-SE) de la figura A, en el que se representa la zona en la actualidad.

### c. Isótopos Estables ( $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ )

Al objeto de reconstruir las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales bajo las cuales se precipitaron los travertinos de Alicún, y relacionarlas con las dataciones discutidas en el apartado anterior, se han determinado las firmas isotópicas ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ ) de la calcita en las 766 muestras tomadas en las 3 Unidades diferenciadas en la formación (ver Anexo 2E). A su vez, dichas muestras están distribuidas en 12 perfiles verticales representativos de las tres Unidades mencionadas. Como se dijo en el apartado 5. 2. de Muestras y Metodología, estas muestras se tomaron cada 5cm, a excepción de algunos tramos del perfil S-6, en los que, por su interés, se tomaron cada centímetro (ver Tabla 5. 1 y Figs. 5. 3 y 5. 4).

La importancia fundamental de este estudio radica en la localización geográfica de la zona de estudio, situada en latitudes medias (37°N), ya que los datos paleoclimáticos y

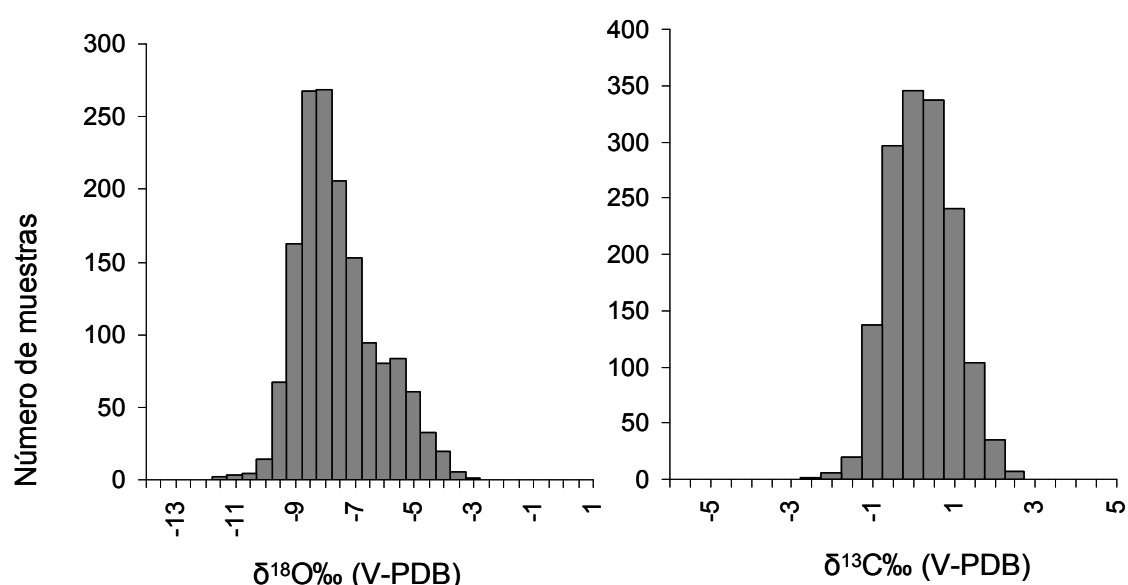
paleoambientales disponibles hasta el momento se refieren a latitudes más altas, como se verá al discutir los resultados. Así, este estudio ha permitido disponer de un registro isotópico completo de más de 225 ka que ha permitido, como se ha dicho anteriormente, reconstruir las condiciones paleoclimática y paleoambientales en la zona durante el final del Pleistoceno y de la mayor parte del Holoceno. Además, la zona tiene el interés añadido de que está influenciada por el Mediterráneo y, en menor medida, por los influjos noratlánticos, los cuales han podido influir en la precipitación y temperatura de la zona (Millán et al., 2005a; Millán et al., 2005b). Además, en la Cuenca de Guadix-Baza existe un registro isotópico que cubre desde hace  $\approx$  2ma hasta 277 ka (Ortiz et al., 2006), el cual permitió identificar 4 largos periodos fríos y húmedos y otros 4 muy cálidos y secos en los que el desarrollo de la cobertera vegetal fue muy escaso. Por ello, el periodo cubierto por el registro isotópico obtenido a partir de los travertinos de Alicún ha permitido complementar las conclusiones del trabajo anteriormente citado.

Para el estudio de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  se ha procedido, en primer lugar, al análisis descriptivo de dichos datos mediante el cálculo de los valores mínimos, máximos, medios y sus respectivas desviaciones típicas (Tabla 5. 16); así como del histograma de frecuencias de los valores (Fig. 5. 56).

**Tabla 5. 16.** Principales estadísticos descriptivos de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras analizadas

	N	Mínimo	Máximo	Media	$\sigma$
$\delta^{18}\text{O} \text{‰ (V-PDB)}$	762	-11.641	-3.953	-8.023	1.316
$\delta^{13}\text{C} \text{‰ (V-PDB)}$	764	-2.718	1.973	-0.286	0.739

N: N° de Muestras

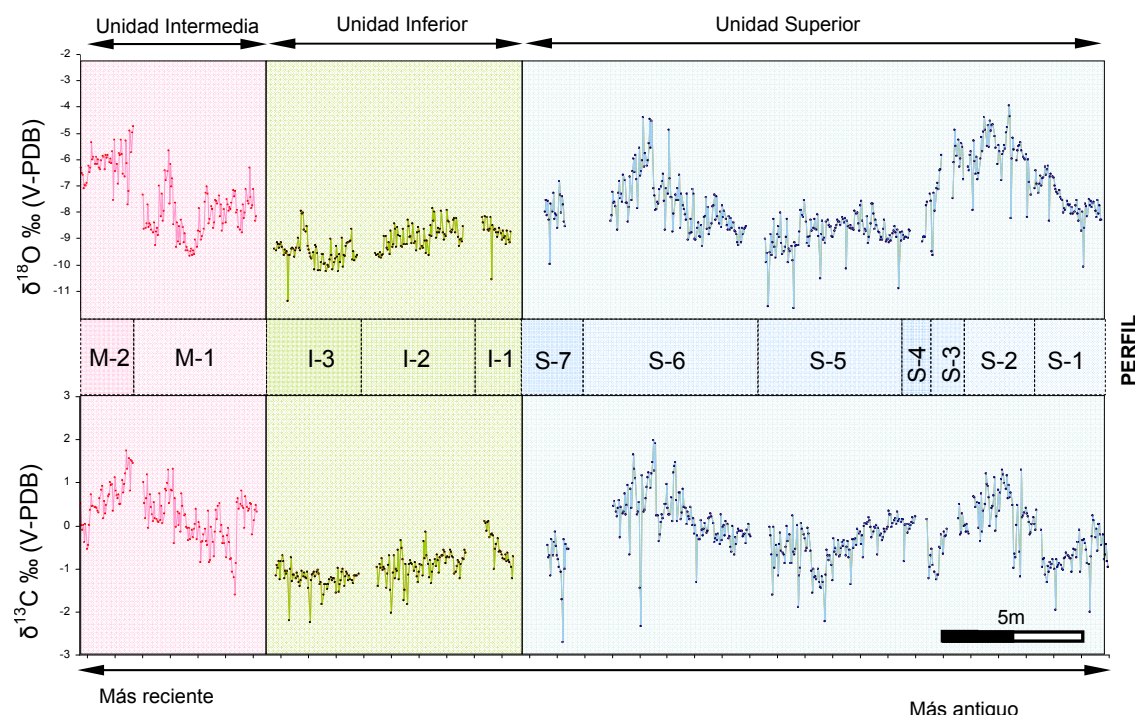


**Fig. 5. 56.** Histogramas de frecuencias de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de las muestras de travertinos de Alicún de las Torres.

De esta descripción se observa que el valor medio del  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras es de aproximadamente -8 ‰ (V-PDB), con un valor máximo de -3.95 ‰ (V-PDB) y un mínimo de -

11.64 ‰ (V-PDB). Del mismo modo, el valor medio de  $\delta^{13}\text{C}$  es un muy próximo a 0 ‰ (V-PDB), presentando una dispersión menor de los datos (ver Fig. 5. 56).

Por otro lado, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de todas las muestras, agrupadas por Unidades y perfiles, y ordenadas en la escala temporal relativa deducida de los datos geocronológicos descritos anteriormente (ver Fig. 5. 51), se han representado en la Fig. 5. 57. En ella no parece observarse relación alguna entre las señales isotópicas mencionadas y la Unidad a la que pertenecen las muestras.



**Fig. 5. 57.** Representación de los valores  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  en una escala temporal relativa desde las muestras más antiguas a las más modernas. El eje horizontal superior y subdividido en segmentos representa la localización de las muestras analizadas. En 5 metros están representados los valores isotópicos de 100 muestras.

Dado el carácter temporal relativo de la Fig. 5. 57, se calibraron las gráficas correspondientes a los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  al objeto de estudiar la evolución de las relaciones isotópicas en una escala temporal absoluta, y poder analizar así los periodos durante los que existió o no precipitación de travertino (Fig. 5. 58). Para realizar dicha calibración, se ha partido de los datos geocronológicos obtenidos mediante el método U-Th (ver Tabla 5. 14 y Fig. 5. 51), representados por cuadrados naranjas en la Fig. 5. 58. Además, dichos datos se han complementado comparando la gráfica de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los travertinos de Alicún de las Torres (ver Fig. 5. 57) con las obtenidas en los proyectos: “Greenland Ice Core Project” (GRIP) (Anklin et al., 1993; Dansgaard et al., 1989, 1993; Grootes et al., 1993; Johnsen et al., 1997) y “European Project for Ice Coring in Antarctica” (EPICA) (Augustin et al., 2004; Jouzel, et al. 2004). Para el periodo temporal comprendido entre 220 y 105 ka se ha dado preferencia al registro del  $\delta^{18}\text{O}$  obtenido en el proyecto EPICA, ya que los datos del proyecto GRIP no son

del todo fiables para estudiar la evolución climática en periodos anteriores a los 105 ka (Uriarte Cantolla, 2004). De esta manera, han podido obtenerse datos geocronológicos relativos, representados con círculos verdes en la Fig. 5. 58, completando así los datos obtenidos en este trabajo y permitiendo asignar aproximadamente la edad absoluta a todas las muestras de travertinos de los 12 perfiles estudiados.

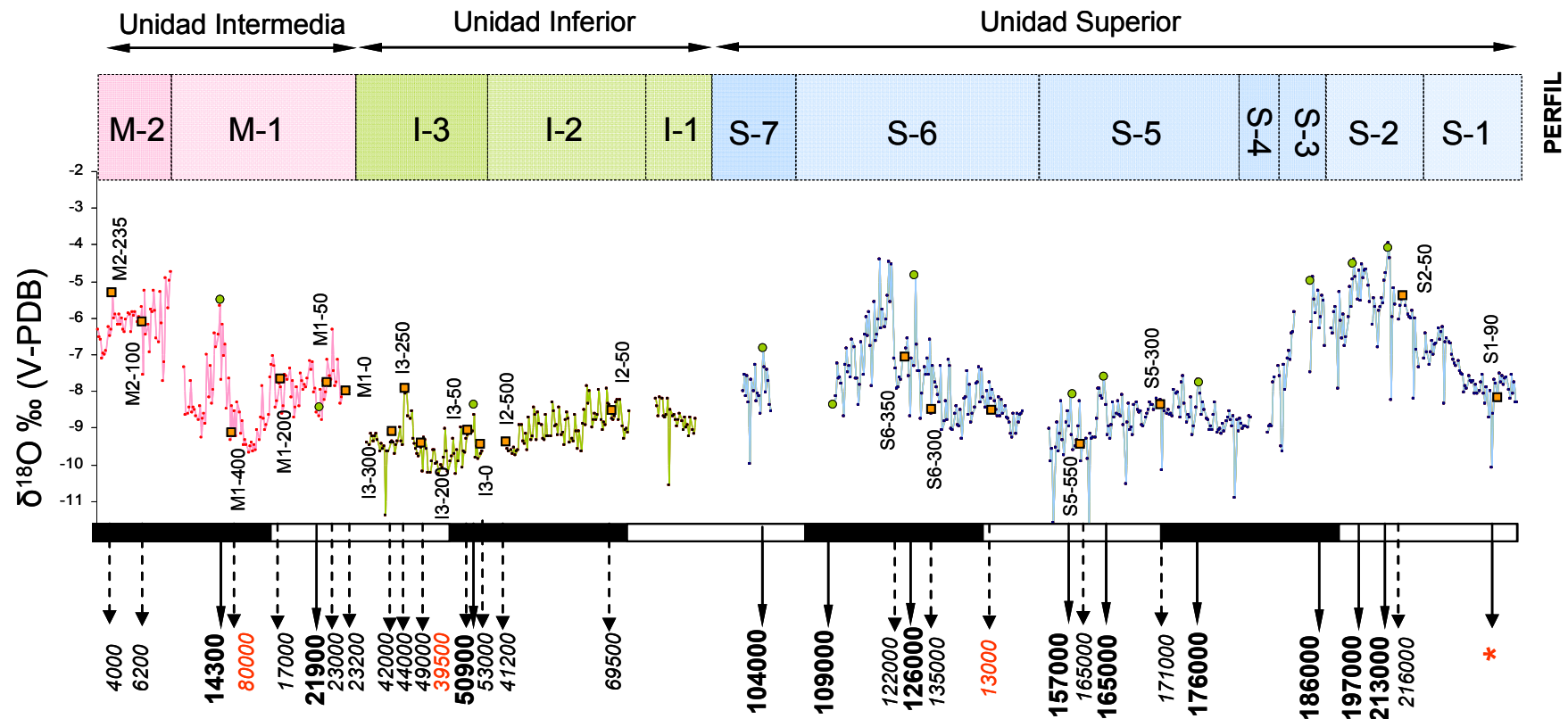
A partir de la calibración geocronológica de la gráfica del registro isotópico de los travertinos de Alicún, se han determinado: i) **los periodos de precipitación de travertinos;** y ii) **las tasas de precipitación de travertino** en algunos periodos de tiempo, ya que ambos parámetros pueden ser indicadores paleoclimáticos (Harmon et al. 1975). Además, **se han analizado los registros isotópicos del oxígeno y del carbono, así como la interpretación integrada de ambos**

#### *- Determinación de los Periodos de Precipitación*

Esta determinación se ha realizado teniendo en cuenta la gráfica de la Fig. 5. 58, en la que se observan dos periodos importantes sin precipitación de travertinos, que son los comprendidos entre  $\approx 97$  y  $66$  ka y entre  $\approx 37$  y  $25$  ka.

Respecto a los periodos de precipitación, la gráfica de la Fig. 5. 58 muestra que los travertinos pertenecientes a la **Unidad Superior** se formaron mayoritariamente en el periodo comprendido entre  $\approx 220$  y  $97$  ka. Es decir, durante un periodo ligeramente más amplio que el deducido a partir de los datos geocronológicos obtenidos solamente mediante el método de U-Th. Más concretamente, los travertinos de los perfiles S-1, S-2, S-3 y S-4, que representan el muro de la Unidad Superior, se formaron totalmente en el periodo comprendido entre  $\approx 220$  y  $180$  ka, periodo caracterizado por su estabilidad climática y por temperaturas relativamente altas (Shackleton y Opdyke, 1973). Los travertinos del perfil S-5, que representan la parte media de esta Unidad, precipitaron durante el periodo comprendido entre  $\approx 180$  y  $55$  ka, que corresponde a una época glacial, de acuerdo con Shackleton y Opdyke (1973). Del mismo modo, el techo de esta Unidad, representado por los perfiles S-6 y S-7, se formó mayoritariamente durante el Eemiense, entre  $\approx 155$  y  $100$  ka, aproximadamente, el cual es el último gran periodo interglacial hasta el actual.





*Edad*

\* Relación de actividades  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 20$

- 14300: Datación relativa a las curvas GRIP y EPICA → ●
- 17000: Datación U-Th calculada en este trabajo - - - - - → ■
- 8000: Datación U-Th anómala.

**Fig. 5. 58.** Resultado de la calibración de la gráfica de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de los 12 perfiles estudiados en los travertinos de Alicún de las Torres. En cuadrados naranjas se representan los datos geocronológicos obtenidos en este trabajo por el método U-Th. Los círculos verdes representan las dataciones relativas obtenidas por comparación con las gráficas geocronológicas e isotópicas de los proyectos GRIP y EPICA.

Los travertinos de la **Unidad Inferior** no comenzaron a precipitar hasta hace 66 ka, época de transición entre un periodo glacial y otro interglacial (Shackleton y Opdyke, 1973). Además, los últimos travertinos pertenecientes a esta Unidad se formaron hace  $\approx 37$  ka, aunque no se pueden descartar travertinos más recientes, debido a que en esta Unidad sólo ha sido posible tomar muestras del muro y de la parte media, por lo que han quedado entre 7 y 10m de la parte superior sin estudiar. Por este motivo, el periodo comprendido entre  $\approx 37$  ka y  $\approx 25$  ka no debe considerarse como un hiato de precipitación, sino como un periodo del que no se ha estudiado muestra alguna.

Los travertinos fósiles más recientes, pertenecientes a la **Unidad Intermedia**, comenzaron a precipitar hace aproximadamente 25 ka, por lo que se sugiere la existencia de un último hiato de precipitación, que abarcaría el periodo comprendido entre la formación de los últimos travertinos de la Unidad Inferior y los primeros de esta Unidad Intermedia. Este periodo estaría comprendido entre aproximadamente 37 y 25 ka. A partir de 25 ka la precipitación de travertinos de esta Unidad parece que fue relativamente continua y sin hiatos dignos de reseñar, por lo que se puede decir que el desarrollo de toda ella se produjo durante la transición entre el Pleistoceno superior y el Holoceno.

En resumen, en los travertinos de Alicún de las Torres se han identificado tres periodos de precipitación que son: i) desde  $\approx 220$  hasta los 100 ka; ii) desde  $\approx 66$  hasta 37 ka y iii) desde  $\approx 25$  ka hasta la actualidad. Estos periodos de precipitación estuvieron separados por dos periodos importantes sin registro, comprendidos entre  $\approx 97$  y 66 ka y entre  $\approx 37$  y 25 ka. El primero de ellos es el único en el que se puede hablar de hiato deposicional propiamente dicho, puesto que el segundo se trata, como se ha comentado de un periodo en el que, a pesar de existir travertino, no se ha podido muestrear debido a las dificultades del terreno. Además, los periodos de precipitación de travertinos concuerdan con los periodos de formación de espeleotemas recopilados por Hennig (1983), en latitudes medias de Europa, mientras que los periodos sin precipitación han sido también identificados anteriormente por otros autores (Atkinson et al. 1978; Hennig et al. 1983).

Al comparar los periodos sin precipitación con los registros procedentes de los proyectos GRIP y EPICA, así como con los Estadios Isotópicos Marinos (MIS) establecidos por Shackleton y Opdyke (1973) (Fig. 5. 59), se observa que éstos generalmente se corresponden con las épocas de transición entre los periodos interglaciares y glaciares. En concreto, en las épocas de transición entre el MIS-5 y MIS-4, y entre el MIS-3 y MIS-2. Estas épocas estuvieron caracterizadas por ser las de menor insolación y por temperaturas muy bajas, características propias del paso de periodos relativamente cálidos y secos a otros fríos y generalmente húmedos (Berger y Loutre 1991).

Por otra parte, el hecho de que en Alicún de las Torres precipitaran travertinos durante periodos glaciares se puede explicar por la latitud a la que se encuentra el Sistema Termal, en la que parece poco probable que hubiese grandes mantos de hielo como ocurrió en el centro de Europa (Uriarte, 2004), donde son frecuentes los hiatos de precipitación de travertinos y espeleotemas (Díaz Martínez, 1989; Ford y Williams, 1989; Lauritzen, 1993; Spötl et al., 2002; Winograd, 2002)

#### - Cálculo de las Tasas de Precipitación

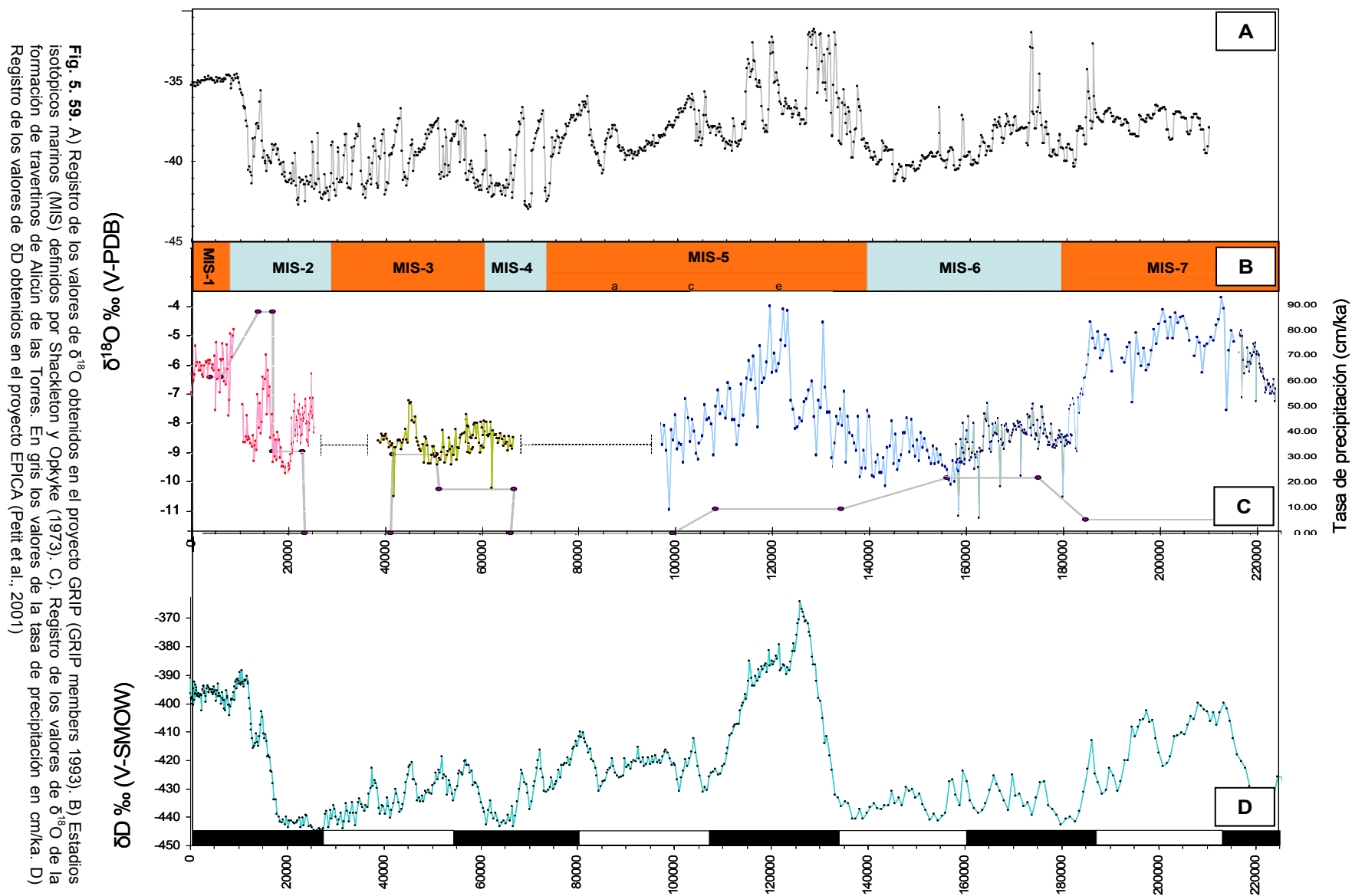
El cálculo de las tasas de precipitación, segundo indicador paleoclimático anteriormente citado, se ha realizado mediante una interpolación lineal del espesor de travertinos depositados entre dos muestras datadas. En total se han calculado las tasas de precipitación en 8 tramos, los cuales están caracterizados por encontrarse delimitados por muestras datadas, bien por el método U-Th o por correlación con las gráficas de los proyectos GRIP y EPICA (Fig. 5. 59 C). Las tasas de precipitación de travertino así calculadas varían entre 5 y  $\approx 90$  cm por cada 1000 años (Tabla 5. 17)

En la **Unidad Superior** se han calculados las tasas de precipitación en 3 tramos pertenecientes a los perfiles S-2, S-5 y S-6, respectivamente, los cuales cubren un rango de edades comprendido entre  $\approx 216$  y 109 ka. En el tramo A, delimitado por las muestras S2-50 y S2-210, se ha calculado una tasa de precipitación de algo más de 5 cm/ka, que es la menor de todos los tramos estudiados. En el tramo B la tasa de precipitación calculada es de 21.8 cm/ka, mientras que en el C la tasa es de sólo 10 cm/ka. Igualmente, en la Unidad Inferior se han calculado tasas de precipitación comprendidas entre 17 y 31 cm/ka para los tramos D y E, los cuales están delimitados por las muestras I2-50 e I2-500 y las muestras I3-25 e I3-300. Los tramos pertenecientes a la **Unidad Inferior** son los que presentan las mayores tasas de precipitación. Así, en el tramo F, comprendido entre las muestras M1-0 y M1-200, se ha calculado un valor de 32.26 cm/ka; en el tramo G, comprendido entre las muestras M1-200 y M1-435 se ha calculado una tasa de precipitación de 87.04 cm/ka; mientras que en el tramo H, comprendido entre las muestras M2-100 y M2-235, se ha calculado una tasa de precipitación superior a 60 cm/ka.

**Tabla 5. 17.** Valores de la tasa de precipitación, expresados en cm/ka, de cada tramo analizado en la formación de travertinos de Alicún de las Torres.

Unidad	Tramo	Muestra inicial	Muestra final	Espesor (cm)	Edad inicial (ka)	Edad final (ka)	Tasa (cm/ka)
Superior	A	S2-50	S2-210	160	216	186	5.33
	B	S5-180	S5-595	415	176	157	21.84
	C	S6-300	S6-545	245	135	109	9.42
Inferior	D	I2-50	I2-500	450	69.5	41	18.36
	E	I3-25	I3-300	275	51	42	30.90
Media	F	M1-0	M1-200	200	22	17	40
	G	M1-200	M1-435	235	17	14	87.04
	H	M2-100	M2-235	135	6	4	61.36





Estos valores, representados en la Fig. 5. 59, indican que en la Unidad Superior se registran los valores más bajos de la tasa de precipitación, que se corresponden con los periodos interglaciares MIS-5 y 7, mientras que los valores más altos se registran en el periodo comprendido entre  $\approx 157$  y 176 ka, el cual se corresponde con un periodo glacial. Esta tendencia, sin embargo, no se observa en el registro de las Unidades Inferior e Intermedia, en las que la tasa de precipitación es constante y comprendida entre 20 y 30 cm/ka. Esta tasa se mantiene hasta el comienzo del Holoceno, época en la que dicha tasa se incrementó hasta 80 cm/ka.

#### - Registro Isotópico del Oxígeno

Una vez establecidos los periodos de precipitación y las tasas de precipitación, se ha analizado detalladamente el registro isotópico del  $\delta^{18}\text{O}$  en los travertinos estudiados, ya que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los travertinos termogénicos reflejan condiciones paleoambientales más que de cambios de temperatura de precipitación de los mismos (Anadón et al., 1994; Gasse et al., 1987; Heaton et al., 1995; Holmes et al., 1997; Lister, 1988; Lister et al., 1991). Además, en latitudes intermedias, y fundamentalmente en aquellas con climas semiáridos, como es el caso de la Cuenca Guadix-Baza, la incidencia estacional en la composición isotópica del agua de lluvia es más importante que en otras latitudes más norteadas. Así, en épocas húmedas y frías, cuando la pluviometría es alta, la composición isotópica del agua es mucho más negativa que en los periodos más áridos (Fontes y Edmunds, 1989; Fontes et al., 1985; Gasse et al., 1987; Longinelli y Selmo, 2003; Rozanski et al., 1993). Por lo tanto, los valores más elevados de  $\delta^{18}\text{O}$  indican una relación precipitación/evaporación  $< 1$  (Holmes et al., 1997; Lister, 1988; Lister et al., 1991)

Atendiendo a estas consideraciones, y teniendo en cuenta el carácter termogénico de los travertinos de Alicún, las variaciones observadas en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de estas rocas sugieren cambios en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas madre más que variaciones en la temperatura de precipitación de los mismos. Por lo tanto, se han empleado los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  determinados para calcular el rango de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas madres a partir de las cuales precipitaron dichos travertinos. Para ello, se ha partido de la ecuación de equilibrio del sistema calcita-agua [7] de Kim y O'Neil (1987), la cual relaciona los valores de: i)  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcita (V-PDB); ii)  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas madre en equilibrio (V-SMOW); y iii) la temperatura de precipitación de dicho carbonato.

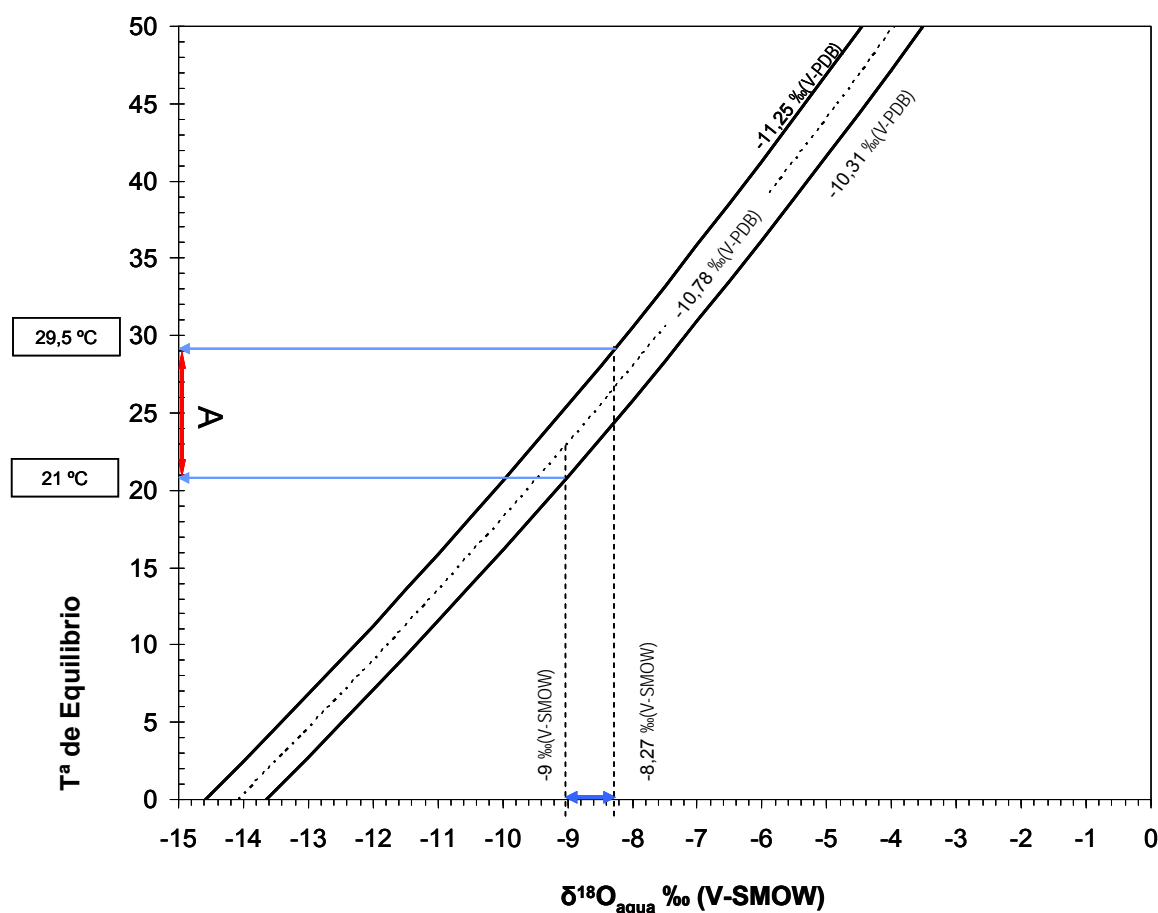
$$1000\ln\alpha(\text{Calcita-H}_2\text{O}) = 18.03 (10^3 T^{-1}) - 32.42 \quad [7]$$

Donde:  $\alpha$  es el factor de fraccionamiento de la calcita y  $T$  la Temperatura en  $^{\circ}\text{K}$

En primer lugar, esta ecuación se ha aplicado a los travertinos actuales de los que se conocen sus valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y los de sus aguas madre, y después se ha aplicado a los travertinos fósiles, de los que se conocen solamente sus valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y para los que, dado el carácter termogénico, se ha supuesto el mismo rango de temperaturas de precipitación que el obtenido para los travertinos actuales. Así, el rango de temperaturas estimado para la precipitación de los travertinos actuales, de acuerdo con sus valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (Tabla 5. 18), está comprendido entre 21 y 29.5 °C. (Segmento A en Fig. 5. 60)

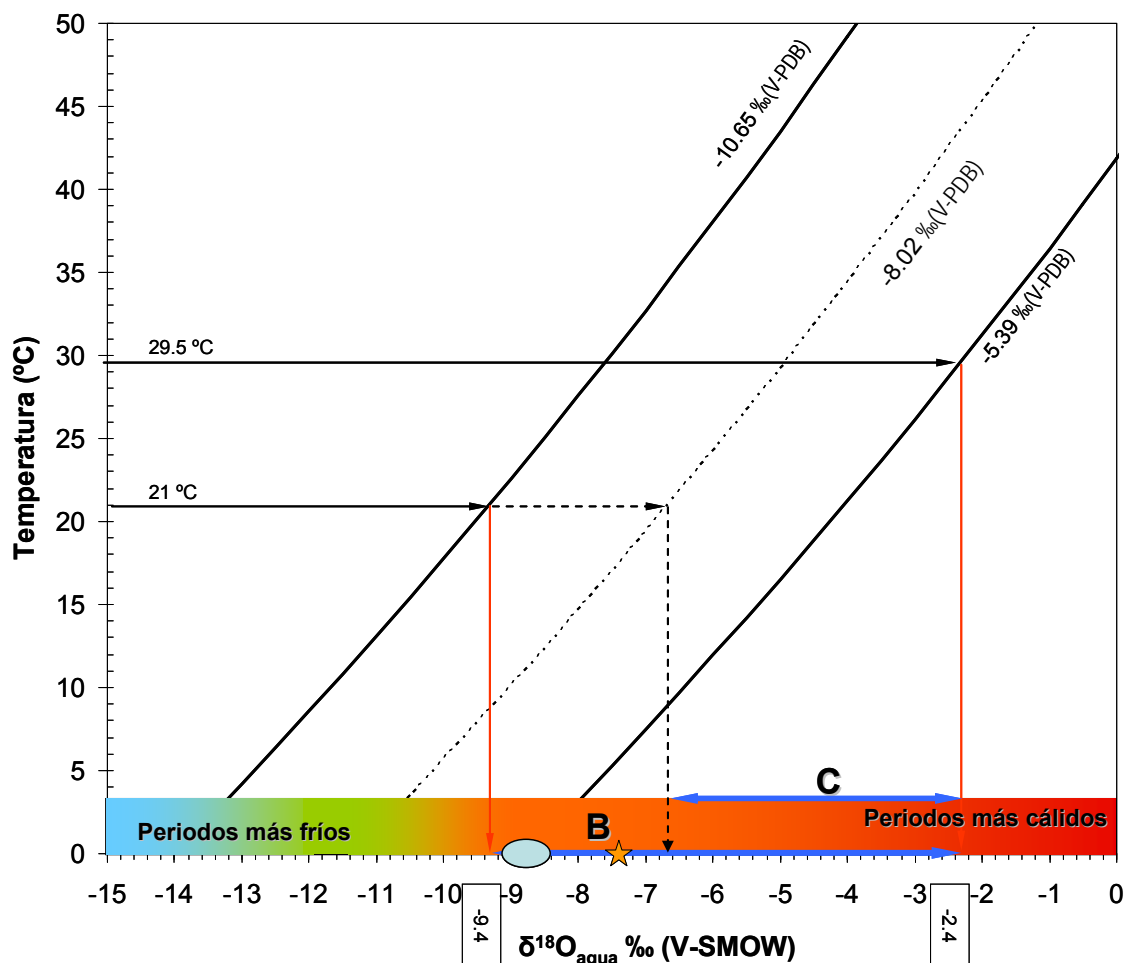
**Tabla 5. 18.** Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en los travertinos y aguas actuales de Alicún de las Torres.

Muestra	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰ (CO}_3^{2-}) \text{ (V-PDB)}$	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰ (Agua) (V-SMOW)}$
T-1	-10.87	-8.58
T-4	-10.31	-8.98
T-5	-11.13	-9
T-6	-11.25	-8.27



**Fig. 5. 60.** Representación de los valores de  $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰ (V-PDB)}$  de la calcita de los travertinos de Alicún en equilibrio con aguas con distinta signatura isotópica (ecuación de Kim y O'Neil, 1987) y de los valores de  $\delta^{18}\text{O} \text{ ‰ (V-SMOW)}$  de sus aguas madre. A partir de ambas variables se deduce el intervalo de temperaturas a las que están precipitando los travertinos actualmente, comprendido entre 21 y 29.5 °C (segmento A en el eje de abscisas)

De acuerdo con el intervalo de temperaturas obtenido para los travertinos actuales, y teniendo en cuenta que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los travertinos fósiles varían entre  $-5,39$  y  $-10,65$  ‰ ( $X \pm 2\sigma$ ), el rango en el que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas madre variaron durante la formación de los travertinos de Alicún de las Torres estuvo comprendido entre  $-9,4$  y  $-2,4$  ‰ (V-SMOW) (Segmento B en Fig. 5. 61). Como consecuencia, se sugiere que los travertinos con los valores más positivos de  $\delta^{18}\text{O}$  ( $> -8$  ‰ (V-PDB)) precipitaron en equilibrio con aguas con signatures isotópicas variables entre  $-6,6$  y  $-2,4$  ‰ (V-SMOW) (Segmento C en Fig. 5. 61), valores que son superiores a los de las aguas actuales del manantial, y a los de las aguas de lluvia de Granada, con un valor aproximado de  $-7,5$  ‰ (V-SMOW) (Ver Fig. 5. 61) (Delgado et al., 1991). Por lo tanto, estas aguas madre de los travertinos isotópicamente más positivos representan periodos con altas tasas de evaporación, que son propias de etapas semiáridas, y similares a las aguas de algunos lagos endorreicos en la Península Ibérica, las cuales llegan a tener valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (V-PDB) de hasta  $+5$  ‰ en épocas de alta evaporación (Valero-Garcés et al., 2000; Valero-Garcés et al., 2006)



**Fig. 5. 61.** Diagrama empleado para estimar los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  ‰ (V-SMOW) de las aguas madre de los travertinos fósiles. Las curvas representan la temperatura teórica de precipitación de travertinos con un  $\delta^{18}\text{O}$  determinado en equilibrio con el agua madre. Para los cálculos se ha usado la ecuación de equilibrio del sistema calcita-agua de Kim y O'Neil (1987), teniéndose en cuenta los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (V-PDB) más frecuentes de los travertinos, comprendidos entre  $-5,39$  y  $-10,65$  ‰, y la temperatura de precipitación ( $21$ - $29,5$  °C) estimada a partir de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los travertinos y aguas actuales. El círculo sobre el eje X representa el rango de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas actuales, y la estrella representa el valor medio de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de lluvia de Granada (Delgado et al., 1991).

Después de calcular las condiciones ambientales generales de la zona durante la precipitación de los travertinos, se ha procedido a analizar detalladamente los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  medidos en las muestras. Para ello, se ha considerado oportuno diferenciar dos grupos de muestras: el primero, integrado por las muestras de la Unidad Superior, con edades  $> 100$  ka, y, el segundo, por las muestras de las Unidades Intermedia e Inferior, con edades  $< 100$  ka.

**El registro de la Unidad Superior** representa un lapso de tiempo de más de 120,000 años con una resolución superior a los 280 años/muestra. La importancia de este periodo estriba en que abarca el inicio y final del Eemiense y el final del MIS-7, que constituyen los dos últimos periodos interglaciares globales de mayor importancia. El comienzo del registro se sitúa a  $\approx 225$  ka (Fig. 5. 62) y dentro del estadio MIS-7, el cual se caracteriza, en la Península Ibérica, por la alternancia de 5 periodos cálidos, con poco volumen de hielo, con otros periodos más fríos y con más hielo (Desprat et al., 2006). En el caso de la gráfica de Alicún (ver Fig. 5. 62), se ha identificado, entre  $\approx 225$  y 205 ka, un claro incremento en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (T-1, en la Fig. 5. 62), el cual es indicativo del inicio de un periodo climático cálido con mantos de hielo poco desarrollados. Es decir, el inicio del periodo interglaciar que tuvo lugar entre  $\approx 205$  y 185 ka, que dio lugar a que los travertinos precipitaran con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  altos. En este periodo de relativa estabilidad climática se han identificado, sin embargo, 4 periodos más cálidos, durante los cuales se precipitaron travertinos con valores más altos de  $\delta^{18}\text{O}$ . Estos periodos, localizados temporalmente en  $\approx 204$ , 196, 192 y 190 ka (flechas rojas en Fig. 5. 62), se alternaron con otros 3 más fríos, representados con flechas azules en la Fig. 5. 62. Seguidamente, en torno a 185 ka, comenzó una tendencia inversa (T-2 en la Fig. 5. 62) a la anterior y, por lo tanto, hacia un periodo de glaciación. Durante este periodo, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los travertinos presentan un descenso brusco, pasando, en  $\approx 6$  ka, a un periodo caracterizado por travertinos con valores más negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  y típicos de un periodo glacial, que tuvo lugar entre  $\approx 179$  y el 151 ka. Este periodo se corresponde con el estadio MIS-6, que equivale, a su vez, a la penúltima glaciación global, y en él se han identificado 3 episodios más cálidos hace  $\approx 170$ , 162 y 155 ka, al igual que los identificados en el proyecto EPICA (ver Fig. 5. 62).

El periodo comprendido entre  $\approx 142$  y 138 ka tiene suma importancia por su proximidad al inicio del Eemiense o Terminación II (Broecker y Henderson, 1998; Gallup et al., 2002). Durante este periodo, en los travertinos de Alicún se ha identificado una tendencia hacia valores más positivos de  $\delta^{18}\text{O}$ , la cual indica una fase (E-1) más cálida, interrumpida por un periodo de enfriamiento, anterior al inicio del periodo interglaciar del Eemiense, y que se corresponde al estadio MIS-5. Posteriormente, hace  $\approx 138$  ka, se inició una tendencia hacia valores más positivos del  $\delta^{18}\text{O}$  (T-3 en Fig. 5. 62), indicativa del comienzo de un periodo interglaciar, que se corresponde con el tránsito Saaliense-Eemiense o Terminación II. Esta tendencia es progresiva durante  $\approx 8$  ka. Es decir, hasta hace  $\approx 132$  ka, que es cuando súbitamente se produjo un descenso en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y, por lo tanto, un enfriamiento brusco en la zona. Este episodio, que tuvo una duración de  $\approx 5$  ka, no está definido en los principales registros

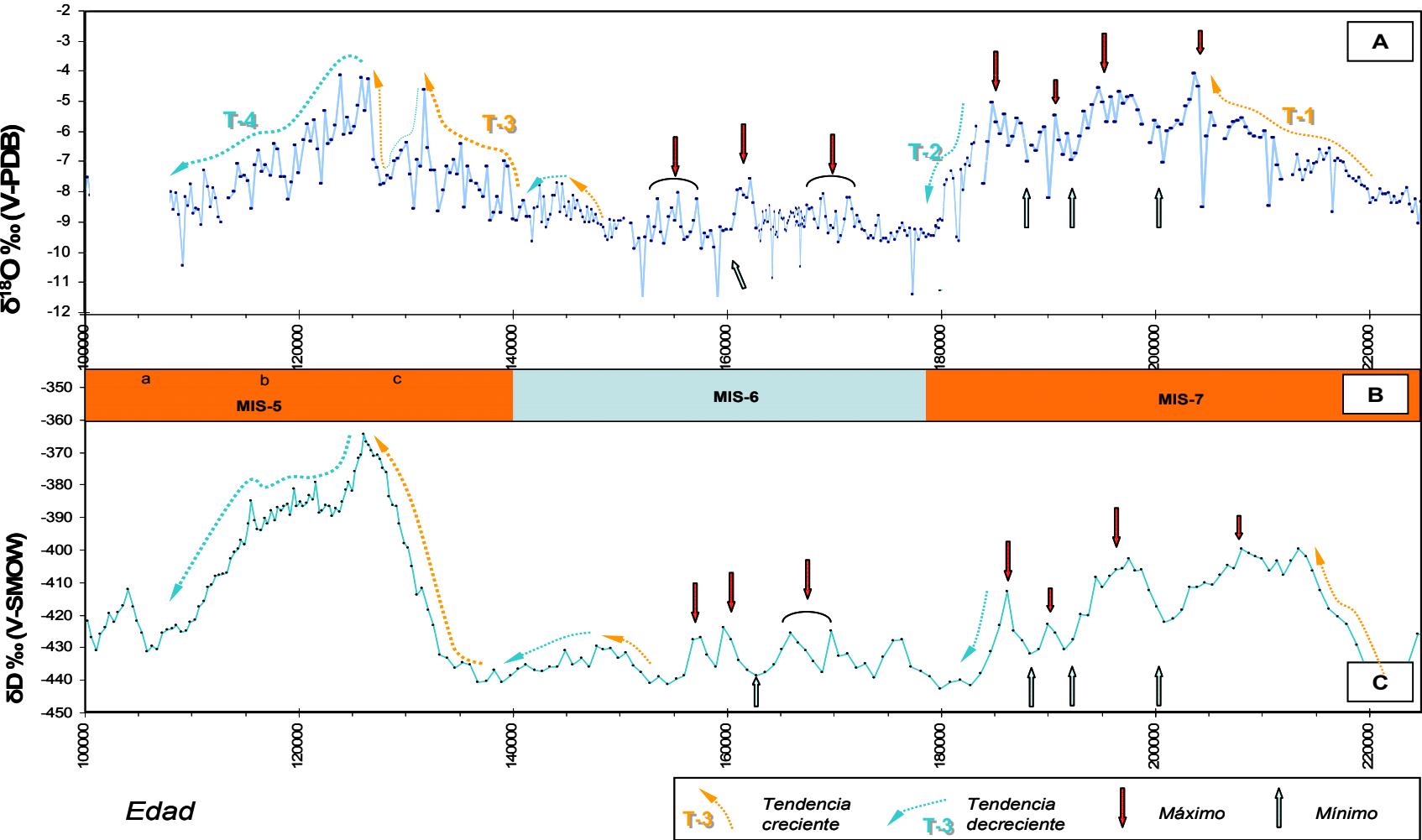
paleoclimáticos, en los que el Eemiense aparece como un periodo cálido bastante constante. Sin embargo, un episodio similar al descrito en el registro de Alicún y comprendido entre  $\approx 120$  y 128 ka ha sido identificado también en el proyecto GRIP. Este descenso brusco de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  como consecuencia del enfriamiento global se explicó posteriormente como debido a un artefacto relacionado con el sondeo. No obstante, el hecho de que este episodio frío haya sido también identificado en la zona de Alicún sugiere que este episodio climático pudo existir al inicio del Eemiense. Posteriormente, entre  $\approx 127$  y 124 ka, se alcanzó un máximo en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en los travertinos de Alicún, el cual coincide con los identificados en los registros paleoclimáticos de referencia citados. Seguidamente, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  comenzaron un progresivo descenso (T-4 en Fig. 5. 62) indicativo de una bajada paulatina de las temperaturas y, por lo tanto, de un cambio hacia condiciones más frías, propias de un periodo glacial, y que duró hasta hace  $\approx 107$  ka, época en la que finalizó la formación de esta Unidad Superior y que marcaría el tránsito Eemiense-Weichseliense.

**El registro de las Unidades Inferior e Intermedia** (Fig. 5. 63) representa un lapso de tiempo de  $\approx 65$  ka, en el que se incluye un intervalo de tiempo comprendido entre  $\approx 39$  y 25 ka sin precipitación de travertinos. La resolución de este registro es de  $\approx 151$  años/muestra. El interés de este registro está en que comprende el último periodo glacial e interglacial global, así como, el tránsito Pleistoceno-Holoceno, por lo que ha permitido estudiar la duración de esa transición denominada Terminación I (Arz et al., 2003; Dansgaard et al., 1989; Eglinton et al., 1992; Rasmussen et al., 2006) y los principales eventos climáticos durante este intervalo de tiempo.

La primera parte de este registro, representada por los perfiles pertenecientes a la Unidad Inferior, comprende un intervalo de tiempo comprendido entre  $\approx 65$  y 40 ka, por lo que representa muestras ubicadas dentro del último periodo glacial, el cual acaeció entre  $\approx 115$  y 11.5 ka. En el registro isotópico de los travertinos durante este periodo de tiempo ( $\approx 25$  ka), en el que predomina la variabilidad de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , se ha identificado una alternancia de 3 periodos con valores altos de  $\delta^{18}\text{O}$ , propios de periodos cálidos, con otros 2, con valores notablemente inferiores e indicativos de condiciones más frías. Los 3 periodos cálidos se localizan temporalmente hacia 57, 55 y 45 ka, mientras que los periodos más fríos tuvieron lugar hace  $\approx 48$  y 42 ka.

La segunda parte de este registro está constituida por las muestras pertenecientes a la Unidad Intermedia y abarca un lapso de tiempo de  $\approx 25$  ka. En ella se ha identificado un pequeño hiato de precipitación de travertinos entre 10.5 y 9 ka. Esta parte del registro es todavía más variable que la primera y comienza con un máximo en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , que es indicativo de un periodo climático más cálido dentro del marco general glacial en el que se formó dicha Unidad.

Fig. 5. 62. Comparación del registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de la unidad superior de los travertinos de Alicún de las Torres (A) con los estados isotópicos marinos (B) y con el registro de los valores de  $\delta\text{D}$  del proyecto EPICA (C). En A se han representado las principales tendencias identificadas, así como los máximos y mínimos de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de Alicún y de  $\delta\text{D}$  de EPICA.

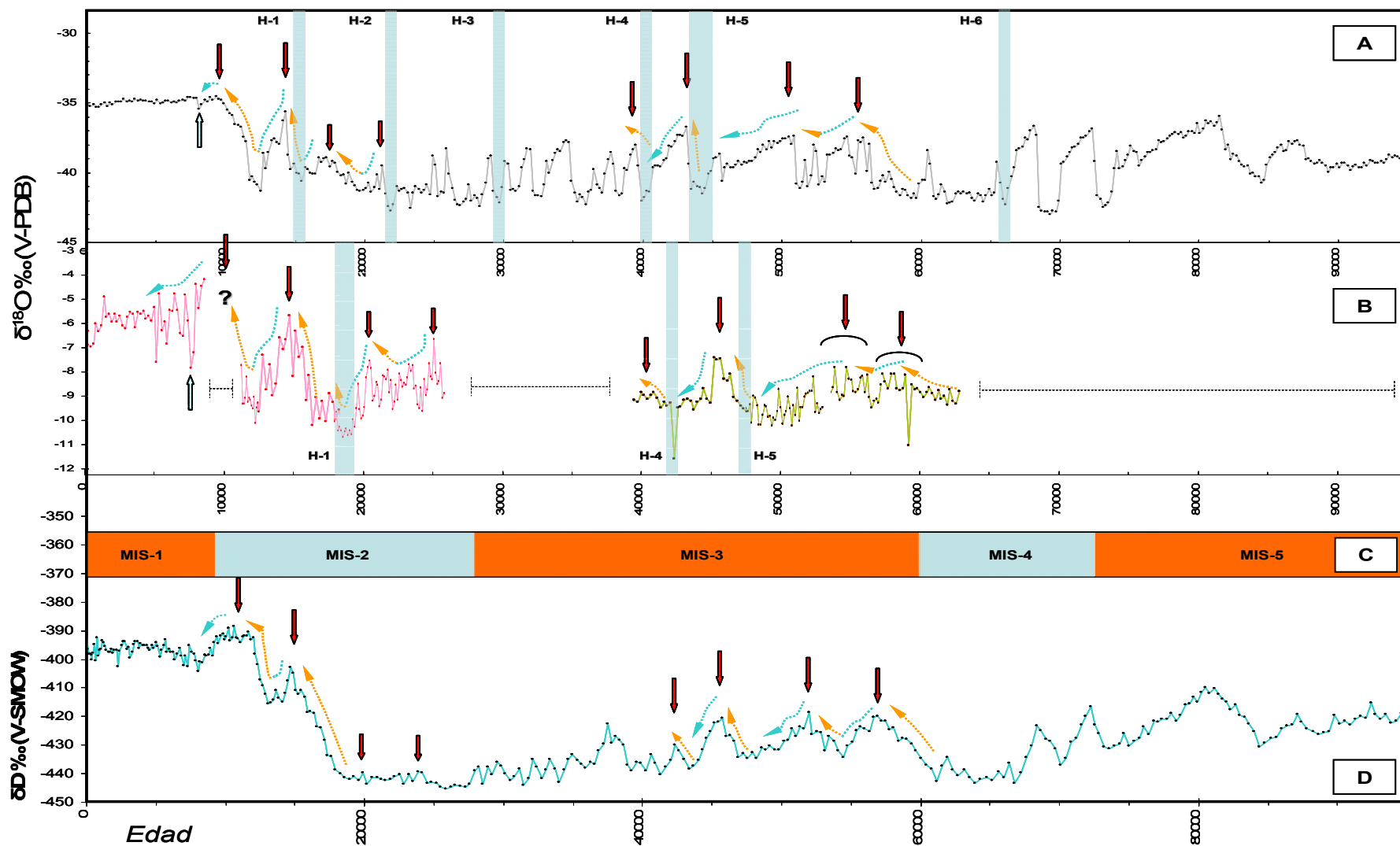


Posteriormente, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del registro se mantienen relativamente constantes durante  $\approx 5$  ka. Hace  $\approx 20$  ka tuvo lugar un descenso pronunciado en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los travertinos, alcanzando un mínimo hace  $\approx 18$  ka. Seguidamente y durante  $\approx 2$  milenios comenzó una etapa caracterizada por un aumento brusco en los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , por lo que hace  $\approx 15$  ka los travertinos precipitaron con valores bastante más altos que los que se formaron durante el máximo glacial alcanzado unos miles de años antes.

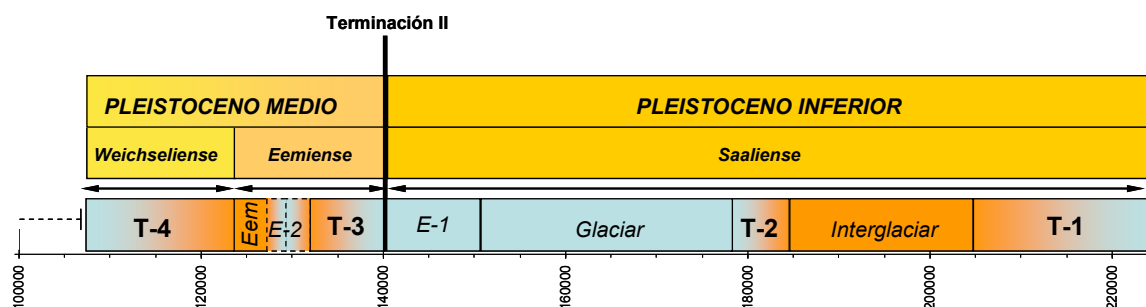
Posteriormente, entre  $\approx 14.5$  y  $12$  ka, esa tendencia general interglacial se interrumpió con un nuevo descenso brusco de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , indicando un nuevo tránsito a condiciones más frías. Este descenso fue seguido nuevamente por un aumento en dichos valores, volviéndose a repetir la tendencia de desglaciación identificada hace  $\approx 17$  ka. Tras este intervalo de tiempo se produjo un hiato de precipitación de travertinos que duró  $\approx 1.5$  ka, para pasar inmediatamente a un periodo de precipitación de travertinos con los valores más elevados y constantes de  $\delta^{18}\text{O}$  registrados en los últimos 60 ka. En este último periodo, los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  alcanzados fueron similares a los más altos del Eemiense.

En resumen (Figs. 5. 64 y 5. 65) se sugiere que, en el periodo que cubre el registro de la Unidad Superior de la formación de travertinos de Alicún de las Torres, que abarca desde hace  $\approx 107$  hasta  $225$  ka, se han identificado 2 periodos cálidos entre los que tuvo lugar uno frío. El primer episodio cálido duró desde hace  $\approx 205$  hasta  $185$  ka, el cual se corresponde con el fin del estadiol MIS-7, y está caracterizado por una relativa estabilidad climática, aunque en él se han identificado 3 pequeños episodios más fríos. Posteriormente, en los travertinos quedó registrado un periodo más frío, entre  $\approx 179$  y  $151$  ka, que se correspondería con buena parte del estadio MIS-6, y que está caracterizado por una mayor inestabilidad climática que el periodo cálido anterior. La parte final del registro de esta Unidad Superior duró desde hace  $\approx 151$  a  $107$  ka, lapso de tiempo importante porque en él se incluye el estadio MIS-5 y la Terminación II, la cual está identificada en la zona hace  $\approx 140$  ka, momento en el que comenzó el aumento progresivo de la temperatura, que es lo que caracteriza climáticamente al Eemiense. Este episodio finalizó hace  $\approx 124$  ka que es la datación del tránsito entre el Eemiense y el Wechsaliense (Gibbard y Van Kolfschotten, 2004), así como el inicio de la última glaciación, hace  $\approx 115$  ka.





**Fig. 5. 63.** Comparación del registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de la unidad superior de los travertinos de Alicún de las Torres (B) con los estadios isotópicos marinos (C), con el registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del proyecto GRIP (A) y con el registro de los valores de  $\delta\text{D}$  del proyecto EPICA (D). En las gráficas se han representado las principales tendencias identificadas, así como los máximos y mínimos de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de Alicún y GRIP y de  $\delta\text{D}$  de EPICA.



**Fig. 5. 64.** Principales eventos y tendencias identificadas en el registro isotópico de los travertinos de Alicún de las Torres, junto a la cronoestratigrafía continental del Pleistoceno inferior y medio (Gibbard y Van Kolfschotten, 2004). En azul aparecen los episodios glaciares y en naranja los interglaciares. T-1 a T-4 se corresponden con las tendencias identificadas (ver texto). E-1 y E-2 se corresponden con los episodios bruscos de cambio identificados en las condiciones climáticas.

Por otra parte, los travertinos de la Unidad Inferior precipitaron en la parte final de la última glaciación, entre  $\approx 65$  y  $40$  ka, dentro de la parte inicial del estadio MIS-3. Durante este periodo más frío, también identificado en otros lugares de Europa (Genty et al., 2003; Tzedakis, 2002), tuvieron lugar, al menos, tres episodios más cálidos, episodios también identificados en el proyecto GRIP, así como en otros trabajos (Braun, 2005; Indermühle, 2000; Rahmstorf, 2003; Singer y Avery, 2007). En estos últimos, se han identificado, al menos, cuatro episodios con características climáticas similares y debidas a un aumento en el contenido de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  en la atmósfera. Esta tendencia parece indicar que el enfriamiento desde el Eemiense no se produjo de manera progresiva sino que fue interrumpida por varios episodios más cálidos con duraciones comprendidas entre 1 y 3 ka, y debidos a la alternancia de eventos fríos Heinrich (Bond, 1992; Broecker y Hemming, 2001; Genty et al, 2003; Martrat, 2004; Sachs y Anderson, 2005; Schulz, 1998; Wang, 2001) y eventos de calentamiento Dansgaard-Oeschger (Lang, 1999; Schulz, 1999)

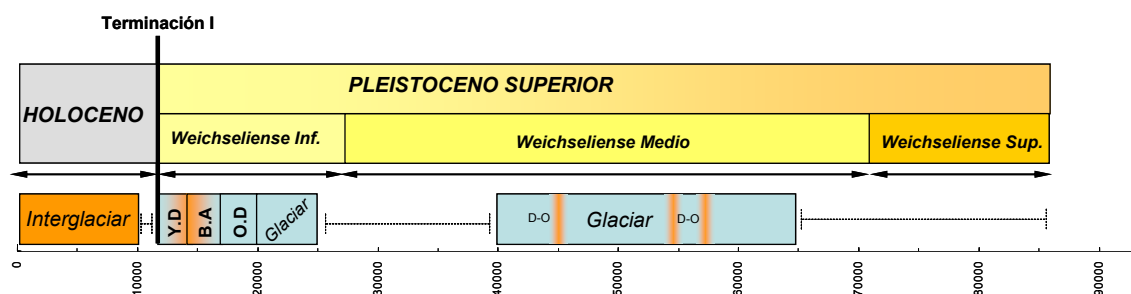
En el registro de los travertinos de Alicún se han identificado, en este mismo periodo, al menos dos episodios fríos, que se correlacionan con los eventos Heinrich 4 y 5 (H en Fig. 5. 65), y un mínimo de 3 episodios cálidos que se pueden relacionar con eventos Dansgaard-Oeschger (D-O en Fig. 5. 65).

El registro de la Unidad Intermedia comienza, a partir del hiato existente entre  $\approx 39$  y  $25$  ka, con una etapa caracterizada por una serie de eventos climáticos interesantes: el primero tiene lugar aproximadamente hace  $19.5$  ka, que consistió en un enfriamiento brusco que se correlaciona con el episodio Heinrich 1 (H-1), también denominado Oldest Dryas, y que duró hasta  $\approx 17$  ka. Este episodio también ha sido identificado en registros paleoclimáticos procedentes de diversas partes del mundo (Bjorck, 1984; Dowdeswell et al., 1995; Garfield, 1987; Ivy-Ochs et al., 2006; Kageyama et al., 2005; Keigwin y Lehman, 1994; Kiefer y Kienast, 2005; Knies et al., 2007; Lagerklint y Wright, 1999; Leksens et al., 2005; McCabe et al., 1998; Stager et al., 2002; Treble et al., 2007; Penaud et al., 2010; Zhou et al., 2008). Al finalizar este episodio, hace  $\approx 17$  ka,

comenzó un periodo de desglaciación que duró  $\approx 3$  ka. Este periodo de temperaturas calidas y corta duración ( $<2$  ka) se correlaciona con el periodo denominado Bølling-Allerød (14.7-12.5 ka), también identificado en los sondeos de hielo realizados en Groenlandia (Alley et al., 1993; Grootes y Stuiver, 1997; Rasmussen et al., 2006; Risebrobakken et al., 2006; Sowers y Bender, 1995; Stuiver et al., 1995; Waelbroeck et al., 2001). Tras este periodo cálido, la tendencia climática en la zona se invirtió nuevamente, produciéndose un nuevo episodio de clima más frío, que duró hasta  $\approx 12$  ka. Este episodio más frío, se ha identificado también en los principales registros paleoclimáticos, y se le denomina Younger Dryas (Alley et al., 1993; Andres et al., 2003; Bond et al., 2001; Bradley y England, 2008; Denniston et al., 2001; Fairbanks, 1989; Isarin y Renssen, 1999; Isarin et al., 1997; Jakobsson et al., 2007; Jones et al., 2004; Lotter et al., 2000; Marchal et al., 2001; Mokhtari Fard y Ringberg, 2001; Morigi et al., 2003; Oviatt et al., 2005; Renssen et al., 2001; Schwander et al., 2000; Starkel, 2003; Stuiver et al., 1995; Stuiver et al., 1998; Vacco et al., 2005)

En el registro de los travertinos de Alicún, el periodo Younger Dryas alcanza su momento más frío entre 12.2 y 11.5 ka, terminando bruscamente al comienzo del último episodio de desglaciación. Este periodo puso fin a la última glaciación registrada, dando paso al Holoceno en la denominada Terminación I.

Debido a la inexistencia de muestras de travertinos tras el periodo Younger Dryas, en Alicún no se puede deducir la existencia de este aumento brusco en las temperaturas, el cual está bien documentado en otros trabajos (Alley et al., 1993; Isarin y Renssen, 1999; Isarin et al., 1997). Sin embargo, el comienzo tras este hiato de la precipitación de travertinos se produjo bajo unas condiciones climáticas propias de periodos interglaciares, muy similares a las del Eemiense y a las del Bølling-Allerød. Tras el evento Younger Dryas, y en el contexto global de un periodo interglaciar, los travertinos de Alicún precipitaron bajo condiciones algo más frías hace  $\approx 9$  ka. Este corto episodio de precipitación puede correlacionarse con otro registrado entre  $\approx 8.4$  y 8 ka que afectó especialmente a Groenlandia y a Europa (Barber, 1999), y que afectó también a otras regiones lejanas, como China o África tropical, en donde se han registrado también episodios similares (Morrill, 2005; Rohling, 2005)



**Fig. 5. 65.** Resumen de los principales periodos climáticos identificados a partir del registro isotópico de los travertinos de Alicún formados en los últimos 65 ka. En azul aparecen los episodios glaciares y en naranja los interglaciares. **D-O:** evento Dansgaard-Oeschger; **O.D:** evento Oldest Dryas; **B.A:** evento Bølling-Allerød; **Y.D:** evento Younger Dryas.

### - Registro Isotópico del Carbono

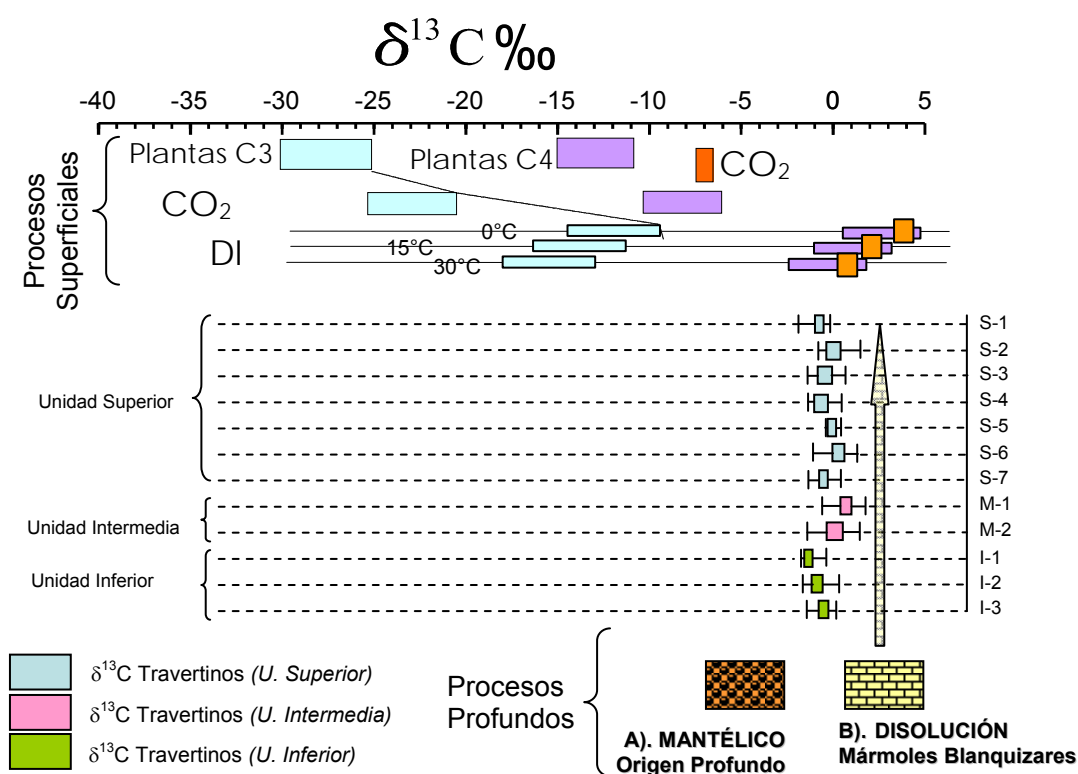
Aunque la utilidad de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos para la estimación de las temperaturas de formación no es tanta como la de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , el valor tan bajo del coeficiente de fraccionamiento del C durante la precipitación de la calcita hace que la signatura isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  sea un excelente indicador de la fuente del C que origina cada fase carbonatada. No obstante, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  pueden estar influenciados por cambios climáticos globales, ya que estos últimos están a su vez influenciados por la presión parcial del  $\text{CO}_2$  atmosférico. Por lo tanto, en el registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de cualquier sedimento carbonatado pueden quedarse reflejados eventos climáticos importantes (Berner, 1997; Shackleton y Opdyke 1983). Además, en el caso de los travertinos y rocas carbonáticas similares, la signatura isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  está fundamentalmente controlada por el DIC y DOC de las aguas a partir de las que precipitan, los cuales, a su vez, están influenciados por la naturaleza de las fuentes de C de la zona.

Por otra parte, las variaciones que se observan en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  pueden estar también relacionadas con procesos estrechamente ligados a eventos climáticos, como son los de evaporación en climas o periodos climáticos semiáridos, que son responsables, a su vez, de que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  sean más positivos. Por el contrario, en climas o periodos climáticos más húmedos, en los que hay mayor desarrollo de biomasa, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  evolucionan hacia más negativos.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  determinados en los travertinos de Alicún de Las Torres (Tabla 5. 19) se distribuyen alrededor de un valor medio muy próximo a 0 ‰ (V-PDB) (-0.29 ‰ (V-PDB), concretamente entre -2.72 y 1.97 ‰ (V-PDB), valor variable dependiendo de la Unidad que se considere. Estos valores, junto con aquellos de las principales fuentes de C de la naturaleza, se han representado en la Fig. 5. 66. De ella se deduce que el C de las muestras de los travertinos de Alicún tiene un origen fundamentalmente inorgánico y cuyos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son similares a los de las calizas y mármoles de la subunidad del manto de Blanquizares, los cuales están comprendidos entre 2.35 y 2.75 ‰ (V-PDB) en las 5 muestras analizadas. Además, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos son también coherentes con la signatura isotópica del DIC de sus aguas madre, las cuales tienen un valor medio de  $\approx -4$  ‰ (V-PDB) (Prado et al., 2010 b). El hecho de que exista una diferencia de aproximadamente dos unidades de  $\delta$  entre las aguas madre y sus respectivos travertinos se explica considerando que estos materiales, durante el proceso de precipitación, resultan normalmente enriquecidos en 1 ó 2 unidades de  $\delta$  (Romanek et al., 1992; Turi, 1986)

**Tabla 5. 19.** Principales estadísticos de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos de Alicún de las Torres, clasificados por Unidades y perfiles.

UNIDADES	PERFILES	N	Media	Mínimo	Máximo	$\sigma$
<b>Superior</b>	S-1	62	-0.687	-1.995	0.225	0.418
	S-2	58	0.374	-1.180	1.300	0.562
	S-3	11	0.013	-0.199	0.505	0.225
	S-4	18	-0.632	-1.251	0.149	0.443
	S-5	133	-0.432	-2.226	0.337	0.506
	S-6	125	0.219	-2.328	1.973	0.628
	S-7	20	-0.795	-2.718	-0.138	0.579
<b>Inferior</b>	I-1	27	-0.507	-1.235	0.111	0.369
	I-2	81	-0.932	-2.033	-0.138	0.315
	I-3	76	-1.221	-2.247	-0.696	0.250
<b>Intermedia</b>	M-1	104	0.109	-1.608	1.320	0.542
	M-2	49	0.621	-0.552	1.746	0.517
Total		764	-0.286	-2.718	1.973	0.739



**Fig. 5. 66.** Representación gráfica de la firma isotópica del carbono  $\delta^{13}\text{C}$  en los diferentes perfiles del Sistema Thermal de Alicún de las Torres. En la parte superior se representan los valores isotópicos más frecuentes de las plantas de tipo C3 y C4 (Deines, 1980). El  $\text{CO}_2$  edáfico está enriquecido en un 4.5 ‰, aproximadamente, con respecto a la biomasa vegetal (Cerling, 1984; 1991). La diferencia entre los valores del  $\text{CO}_2$  edáfico y del DIC depende de la temperatura y del pH. Este valor será próximo a 0 ‰ a pH cercanos a 5, pero llega a ser relativamente independiente del pH a valores comprendidos entre 7.5 y 8 (Romanek et al., 1992). Considerando que los medios en que precipitan los carbonatos son relativamente básicos, el efecto del pH puede despreciarse, ya que solamente es efectivo para valores de pH inferiores a 7.5. Por lo tanto, en este caso, sólo se considerará el efecto temperatura. De este modo, se pueden hacer cálculos teóricos del  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC y la calcita, considerando que: i) el sistema calcita-bicarbonato es relativamente simple e independiente de la temperatura, enriqueciéndose siempre la calcita entre 1 y 2 ‰ (Romanek et al., 1992); y ii) la ecuación que relaciona el fraccionamiento isotópico del C para el sistema calcita- $\text{CO}_2$  en función de la temperatura (Romanek et al., 1992). Para la realización del esquema se han considerado las temperaturas de 0 °C, 15 °C y 30 °C. (Figura modificada de Reyes et al., 1998; Delgado y Reyes, 2004). En la parte inferior de la figura se representan las fuentes de C inorgánicas procedentes de los procesos profundos, así como los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los mármoles y calizas de Blanquiazares.

El ligero desplazamiento observado en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos hacia valores algo más negativos que los de los mármoles y calizas del manto de Blanquizaes se ha interpretado considerando que el agua meteórica en la zona de recarga del Sistema Termal de Alicún incorpora  $^{12}\text{C}$  procedente de la cobertera vegetal (Cerling, 1984 y 1991), originando así que el DIC de las aguas madre de dichos travertinos tengan valores de  $\delta^{13}\text{C}$  ligeramente más negativos ( $\approx -4\text{‰}$ )

Por otra parte, teniendo en cuenta que la señal isotópica del C procedente de la cobertera vegetal<sup>3</sup> tiene un valor de  $\delta^{13}\text{C} \approx -27\text{‰}$  (Deines, 1980; Oh-Hama, 1982), y la de las calizas del manto de Blanquizaes es de  $\approx 2.55\text{‰}$ , se puede calcular el % de aporte de C orgánico en los travertinos de Alicún, aplicando la expresión [8]

$$\%C_{\text{org}} = \frac{(100 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{trav}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Blanq}})}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{Blanq}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{edaf}})} \quad [8]$$

Donde:

$\%C_{\text{org}}$  = % de C orgánico que influye en la signatura isotópica de los travertinos

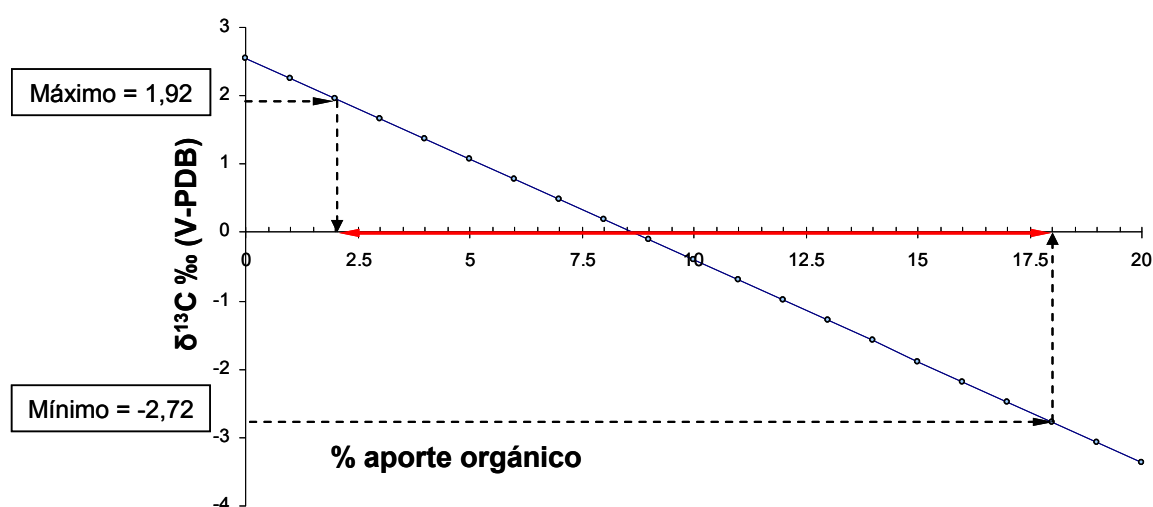
$\delta^{13}\text{C}_{\text{trav}}$  = signatura isotópica del travertino

$\delta^{13}\text{C}_{\text{Blanq}}$  = signatura isotópica de la fuente inorgánica (2.55‰ (V-PDB)) (Prado et al., 2010 b)

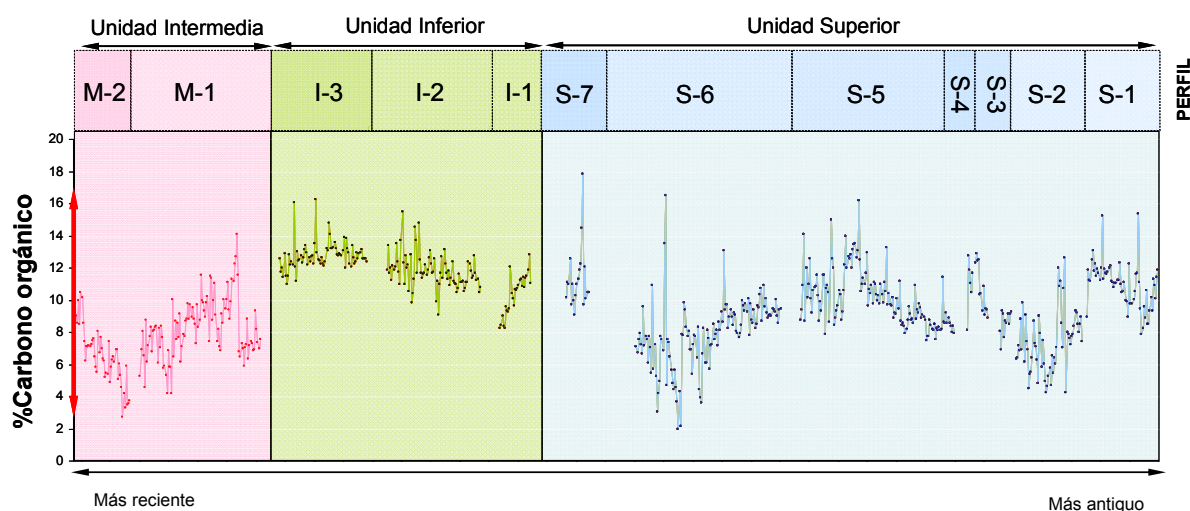
$\delta^{13}\text{C}_{\text{edaf}}$  = signatura isotópica de la fuente orgánica (-27‰ (V-PDB)) (Deines, 1980; Oh-Hama, 1982)

La representación gráfica de dicha ecuación para las muestras estudiadas (Fig. 5. 67) ha permitido estimar que la proporción de C orgánico en estas rocas ha variado entre  $\approx 2.4$  y 17.5 %. Los porcentajes de C orgánico así estimados en cada una de las muestras se han representado en la Fig. 5. 68, de la cual se puede inferir el grado de desarrollo de la cobertera vegetal, el cual está directamente relacionado con la mayor o menor humedad a la que estuvo sometida la zona.

<sup>3</sup> Existen escasos estudios sobre la vegetación de la zona durante el periodo de formación de los travertinos de Alicún. Uno de ellos, debido a Torres et al. (1997), concluye que los herbívoros se alimentaban fundamentalmente de plantas de tipo C3, por lo que se ha considerado el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  de las plantas de este tipo (-27‰)



**Fig. 5. 67.** Representación gráfica de la variación en la composición isotópica de una muestra en función del aporte de C orgánico. Los valores etiquetados como máximo y mínimo son los valores extremos de  $\delta^{13}\text{C}$  determinados en los travertinos de Alicún de las Torres.

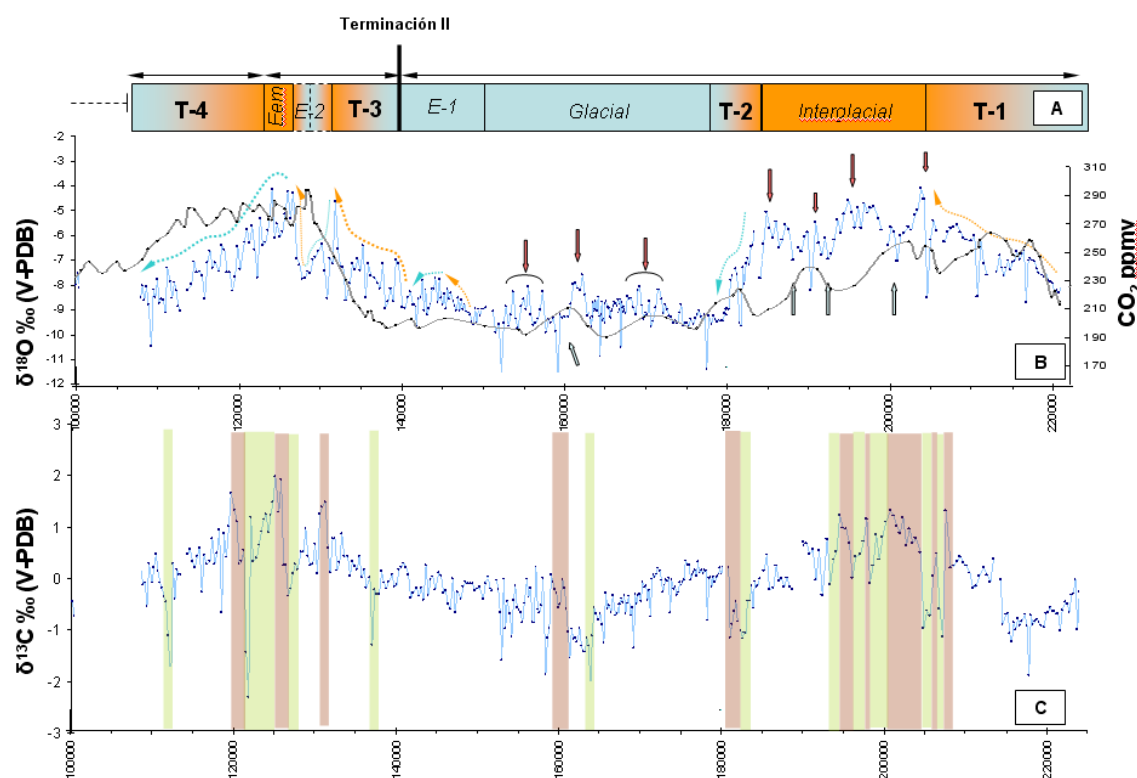


**Fig. 5. 68.** Evolución del aporte de C orgánico en cada Unidad de travertinos. La flecha roja representa el rango calculado en el gráfico de la Fig. 5. 67.

Al igual que se hizo con el registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , se han estudiado también las variaciones de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  durante el periodo de formación de los travertinos de Alicún. Para ello, en las Figs. 5. 69 y 5. 70 se han representado los siguientes registros: A) los principales eventos climáticos identificados en el análisis del registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ ; B) la evolución de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera; y C) la evolución de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  durante los dos mismos intervalos temporales considerados en el análisis del registro isotópico del oxígeno. Es decir, entre 105 y 225 ka (Unidad Superior), y durante el periodo comprendido entre 100 ka y la actualidad, aproximadamente.

**El registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de la Unidad Superior** (Fig. 5. 69) comienza con un suave descenso de dichos valores, descenso que se mantiene durante los primeros 10 ka bastante constante hasta alcanzar valores próximos al 0 ‰ (V-PDB). Hacia  $\approx 215$  ka se produjo una inversión en la tendencia observada en el tramo anterior, comenzando un ascenso progresivo en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , los cuales llegan a alcanzar un máximo de  $\approx 1.5$  ‰ hacia  $\approx 208$  ka. Posteriormente, entre 207 y el 195 ka, se observa un tramo en el que se identifican 4 episodios sucesivos de bruscos ascensos en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , hacia 206, 205, 198 y 196 ka, así como cuatro descensos repentinos, hacia 205.5, 200, 197.5 y 195 ka. A partir del 195 ka, durante  $\approx 12$  ka, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  descienden progresivamente, observándose hacia  $\approx 184$  ka un brusco descenso hasta valores de  $\approx -0.5$  ‰. Seguidamente, hacia 183 ka y durante  $\approx 2$  ka se produjo un rápido aumento en casi 1 unidad de  $\delta$  al que siguió un descenso muy homogéneo durante un periodo de  $\approx 18$  ka, el cual condujo a valores de  $\delta^{13}\text{C}$  próximos al -2 ‰. En este periodo se observa la existencia de un episodio de descenso brusco de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  hace  $\approx 164$  ka y que tuvo una duración de unos  $\approx 3$  ka. A este evento le siguió, hace 159 ka, otro súbito aumento de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que hizo que los travertinos volvieran a precipitar con unos valores de  $\approx 0$  ‰. A partir de este periodo tuvo lugar un ligero y progresivo aumento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  hasta hace 140 ka, momento en el que se produjo un repentino descenso de casi 1 unidad de  $\delta$ . Posteriormente, durante  $\approx 13$  ka los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  volvieron a ascender hasta alcanzar, entre 126 y 124 ka, los máximos de todo el registro. A partir de este momento comenzó un brusco descenso en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que tuvo lugar entre  $\approx 124$  y 121k. Posteriormente hacia  $\approx 119$  ka y tras un nuevo episodio repentino de aumento en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , éstos volvieron a alcanzar valores elevados y próximos a los detectados durante el episodio anterior, comprendido entre  $\approx 124$  y 121 ka. Finalmente, entre 118 y el 105 ka es cuando tuvo lugar un progresivo descenso de la signatura isotópica del C.

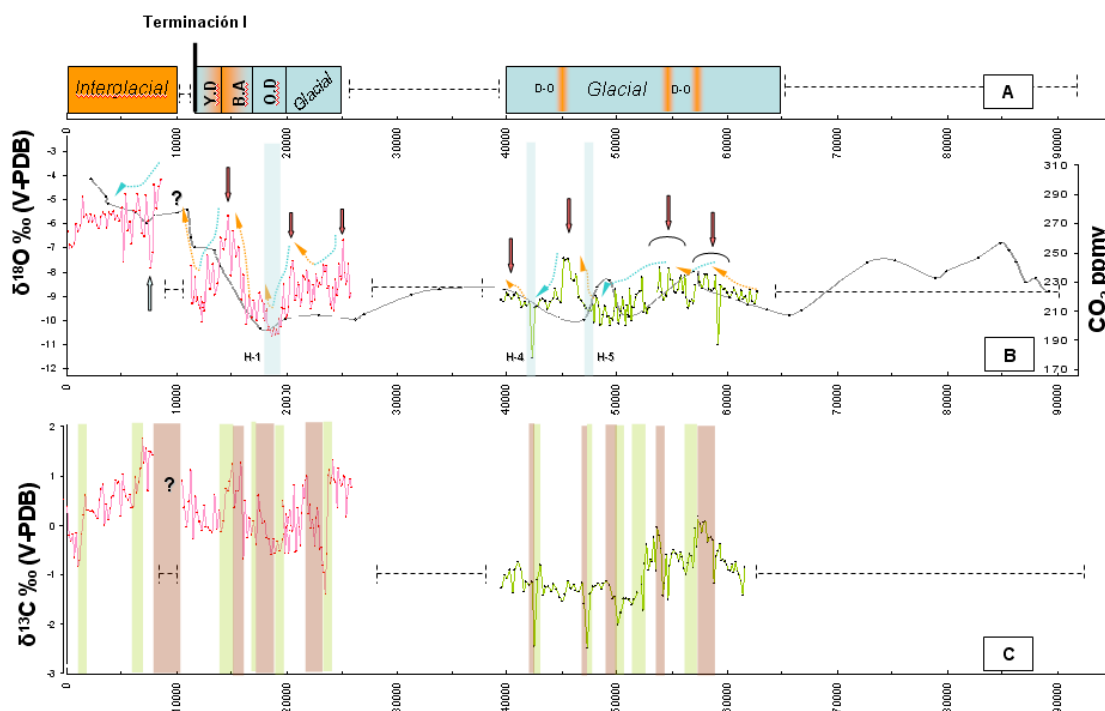




**Fig. 5. 69.** A) Principales eventos climáticos identificados en el registro isotópico del oxígeno. En azul se representan los episodios glaciares y en naranja los interglaciares. B) Evolución del registro isotópico del oxígeno (gráfica en azul) y concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  (gráfica en gris). Las flechas indican los principales eventos y tendencias climáticas identificadas. C) Evolución del registro isotópico del C. Las barras en marrón representan los principales eventos ambientales que dieron lugar a un incremento, hacia valores más positivos, en la signatura isotópica del C, mientras que los verdes indican descensos bruscos en dicha signatura.

El registro de las **Unidades Inferior e Intermedia (>100 ka)** (Fig. 5. 70) comienza, hacia  $\approx 63$  ka y durante los primeros 4 ka, con un suave y progresivo ascenso de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . En el periodo comprendido entre 59 y  $\approx 50$  ka se han identificado 2 episodios de ascenso brusco en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (59 y 54.5 ka) y otros 3 de repentino descenso de dichos valores (57.5, 53 y 50 ka). A partir del  $\approx 50$  ka tuvo lugar un suave ascenso en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , llegando a alcanzar de nuevo valores próximos a  $-1 \text{‰}$ . Conviene destacar que en este periodo de  $\approx 10$  ka tuvieron lugar, hace 43 y 47.5 ka, 2 de los episodios más importantes de descenso brusco de los valores isotópicos del C, durante los cuales se registraron descensos de casi 1.5 unidades de  $\delta$ . Estos episodios fueron seguidos, hace 47 y 42.5 ka, por otros ascensos repentinos de similar magnitud. Después del hiato existente entre el depósito de los travertinos de la Unidad Inferior y de la Intermedia, el registro se reanudó hace  $\approx 26$  ka, teniendo lugar durante  $\approx 8$  ka un descenso en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  hasta valores inferiores del  $0 \text{‰}$ . En este periodo de tiempo se han identificado, hace 24 y 19 ka, dos descensos bruscos de la signatura isotópica del C. Seguidamente, hace 17.5 ka, comenzó un nuevo ascenso de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que se mantuvo hasta el final del registro del perfil M-1, hace  $\approx 11$  ka. En este último periodo (17.5-11 ka) hay que destacar la existencia de dos episodios bruscos de ascenso en los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , seguidos de otros dos descensos súbitos hace  $\approx 17.5$  y 15.5 ka. Por último, el registro del perfil

M-2 comienza con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  similares a los del Eemiense, pero detectándose, desde el inicio hasta el final del perfil (8 ka), un descenso progresivo de casi 2 unidades de  $\delta$ .



**Fig. 5. 70.** A) Principales eventos climáticos identificados en el registro isotópico del oxígeno. En azul se representan los episodios glaciares y en naranja los interglaciares. **O-D:** Evento Dansgaard-Oeschger; **O.D:** Evento Oldest Dryas; **B.A:** Evento Bølling-Allerød; **Y.D:** Evento Younger Dryas. B) Evolución del registro isotópico del oxígeno (gráfica en azul) y concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  (gráfica en gris). Las flechas indican los principales eventos y tendencias climáticas identificadas y los rectángulos azules los eventos de enfriamiento repentino o eventos Heinrich. C) Evolución del registro isotópico del C. Las barras en marrón representan los principales eventos ambientales que dieron lugar a un incremento, hacia valores más positivos, en la signatura isotópica del C, mientras que los verdes indican descensos bruscos en dicha signatura.

Resumiendo, durante la historia geológica de los travertinos de Alicún de las Torres se ha observado que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  presentan ciclos en los que se alternan periodos de tiempo en los que predominan los valores altos de  $\delta^{13}\text{C}$ , los cuales son similares a los del  $\text{CO}_2$  procedente de la disolución de las calizas y mármoles del manto de Blanquizaes, con otros periodos, en los que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son más negativos. Este proceso general de enriquecimiento en  $^{12}\text{C}$  de puede deberse, además de por otros procesos como son los de desgasificación e intercambio isotópico con el  $\text{CO}_2$  atmosférico fundamentalmente, a un mayor desarrollo de biomasa en la zona, la cual aportaría a las aguas madres cantidades significativas de  $^{12}\text{C}$  (Cerling, 1984 y 1991). Si se admite esta hipótesis, el registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  permitiría complementar las conclusiones paleoclimáticas obtenidas a partir del registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , con conclusiones paleoambientales del Sistema, ya que los periodos con mayor aporte de carbono ligero ( $^{12}\text{C}$ ) estarían relacionados con épocas húmedas en las que el desarrollo edáfico fue más importante. Por el contrario, los periodos en los que los travertinos precipitaron con valores más positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  podrían asociarse con épocas más secas y cálidos, o extremadamente frías, durante las que el desarrollo edáfico es muy escaso.

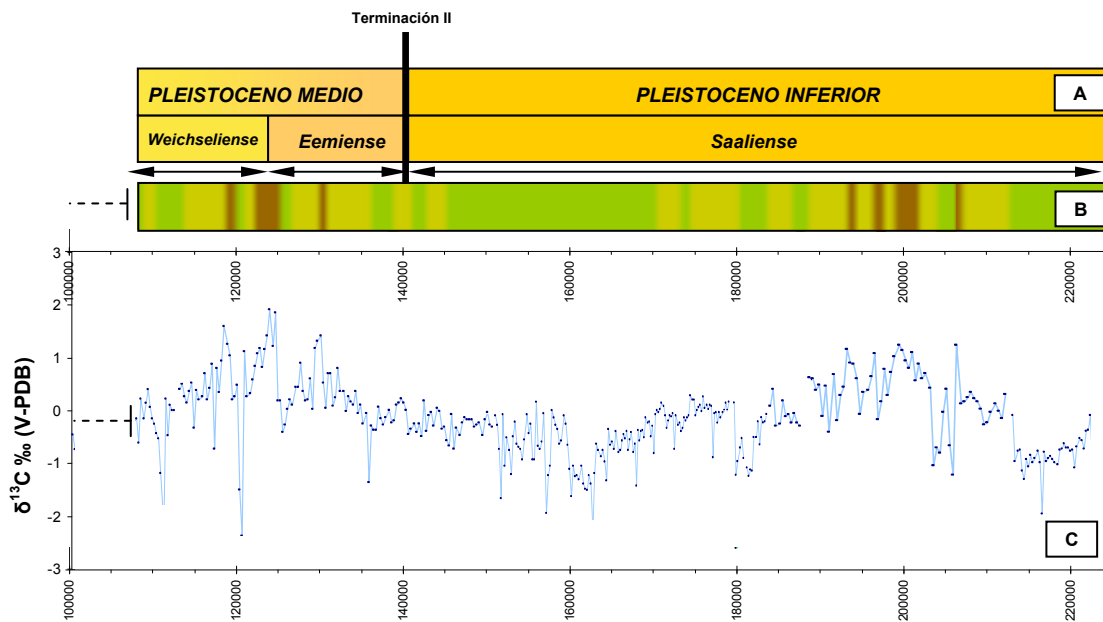
Con el fin de delimitar los periodos con mayor o menor aporte de  $^{12}\text{C}$  se han tomado como valores de corte el 5 y el 10 %, calculados a partir de la expresión 8 (Tabla 5. 20). De este modo, en el registro isotópico del carbono de los travertinos de Alicún se han delimitado, en función de las condiciones de humedad existentes en la zona, una serie de periodos que, repartidos por Unidades, son:

**Tabla 5. 20.** Tramos considerados para delimitar los periodos con alto, medio y bajo aporte orgánico

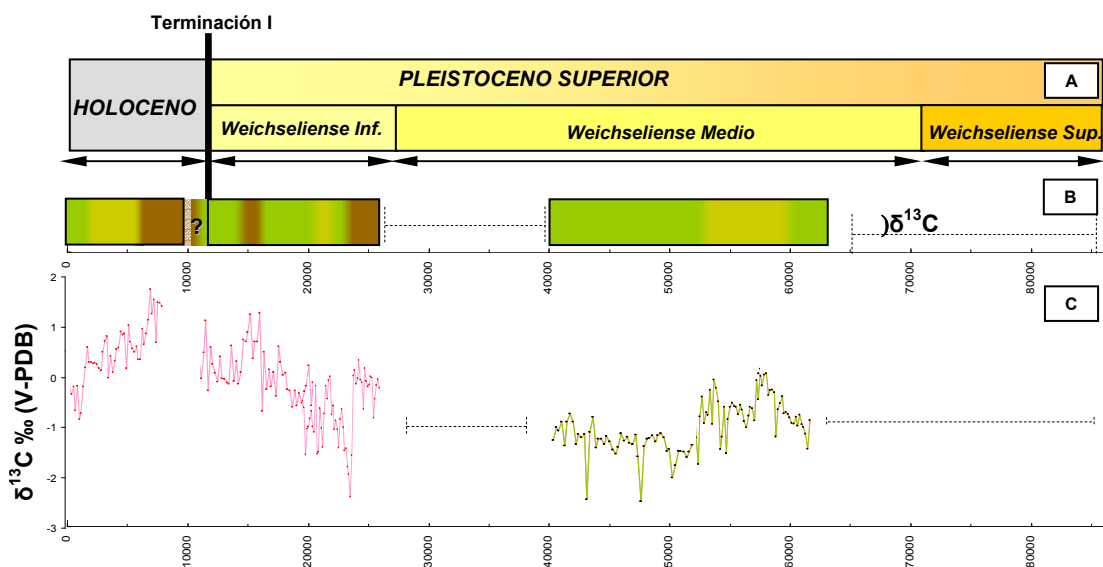
Rango	C <sub>org</sub> (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ (V-PDB))
Bajo aporte orgánico	<5	> 1.07
Medio aporte orgánico	5-10	-0.40 - 1.07
Alto aporte orgánico	>10	< -0.40

i) Desde  $\approx 225$  hasta  $\approx 214$  ka (Fig. 5. 71) tuvo lugar un periodo con aporte alto de carbono ligero, al que le siguió un intervalo de aproximadamente 7 ka durante el cual dicho aporte fue sensiblemente inferior, entre el 5 y el 10 %. ii) Entre  $\approx 207$  y 206 ka el % de  $^{12}\text{C}$  disminuyó por debajo del 5 % y que corresponde con el primer periodo clasificado como de bajo aporte orgánico (ver Tabla 5. 20). iii) Entre 206 y 184 el aporte de carbono ligero es medio y siempre inferior al 10 %, predominando los periodos de bajo aporte de  $^{12}\text{C}$  (< 5 %). iv) Hace  $\approx 184$  ka y hasta  $\approx 140$  ka el  $^{12}\text{C}$  aportado fue siempre superior al 5 %, normalmente por encima del 10 %. v) Hace  $\approx 140$  ka se invirtió esta tendencia de aporte de  $^{12}\text{C}$ , volviéndose a entrar en un periodo de menor aporte de  $^{12}\text{C}$ , en el que se han diferenciado 3 etapas con aportes de  $^{12}\text{C}$  inferiores al 5 %. Entre ellas destaca la comprendida entre 125 y 122 ka. Para finalizar con el registro de la Unidad Superior, a partir de  $\approx 117$  ka comenzó una etapa en la que nuevamente precipitaron travertinos característicos de periodos con mayor aporte de C orgánico.

De igual manera se ha procedido con el registro del C de las Unidades Inferior e Intermedia (Fig. 5. 72). A partir de dicho registro se han identificado: i) el periodo comprendido entre  $\approx 65$  y 40 ka, en el que el aporte de  $^{12}\text{C}$  fue superior al 10 %, excepto entre  $\approx 60$  y 52.5 ka cuando el aporte de  $^{12}\text{C}$  estuvo comprendido entre el 5 y el 10 %. ii) El periodo siguiente, posterior a 20 ka, estuvo caracterizado por una alternancia entre periodos con aportes altos (desde  $\approx 13.5$  ka hasta 11 ka y desde hace  $\approx 6$  hasta el fin del registro) y bajos de  $^{12}\text{C}$  (desde hace  $\approx 20$  ka hasta  $\approx 17.5$  ka, desde hace  $\approx 15.5$  ka hasta  $\approx 13.5$  ka y desde hace  $\approx 9$  hasta  $\approx 6$  ka), los cuales corresponden a épocas húmedas y secas respectivamente.



**Fig. 5. 71.** Figura resumen con: A) cronoestratigrafía del periodo comprendido entre 225 y 100 ka. B) Periodos de aporte de C orgánico identificados. En verde, los periodos con alto aporte de  $^{12}\text{C}$  (>10 %); en amarillo, periodos de aporte medio de  $^{12}\text{C}$  (5-10 %); y en marrón, periodos con aporte de  $^{12}\text{C}$  bajo (<5 %). C) Registro isotópico del carbono.



**Fig. 5. 72.** Figura resumen con: A) cronoestratigrafía del periodo comprendido entre 100 ka -actualidad. B) Periodos de aporte de C orgánico identificados. En verde, los periodos con alto aporte de  $^{12}\text{C}$  (>10 %); en amarillo, periodos de aporte medio de  $^{12}\text{C}$  (5-10 %); y en marrón, periodos con aporte de  $^{12}\text{C}$  bajo (<5 %). C) Registro isotópico del carbono.

#### - Interpretación Integrada de los Registros Isotópicos del Oxígeno y del Carbono.

Una vez identificados los principales periodos paleoambientales mediante los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos de Alicún de las Torres, se ha procedido a encuadrarlos dentro de los principales estadios paleoclimáticos definidos a partir de registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (Figs. 5. 73 y 5. 74). Esta integración ha permitido establecer en la zona un total de 12 periodos,

caracterizados por sus condiciones climáticas, tanto de temperatura como de humedad, (Tabla 5. 21).

**Tabla 5. 21.** Periodos paleoclimáticos identificados en la zona de Alicún de las Torres a partir del estudio integrado de los registros isotópicos del O y C.

	Edad (ka)	Escenario*	Periodo	Temperaturas	Humedad	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ V-PDB)
1	225-214	B	Glaciar	Suaves	Alta	<-7	<+1
2	214-184	A	Interglaciar	Altas	Baja	>-7	>-0.4
3	184-140	B	Glaciar	Suaves	Alta	<-7	<+1
4	4a 140-131	A	Interglaciar (Eem.)	Altas	Baja	>-7	>-0.4
	4b 131-126	B	Interglaciar (Eem.)	Suaves	Alta	<-7	<+1
	4c 126-117	A	Interglaciar (Eem.)	Altas	Baja	>-7	>-0.4
5	117-105	B	Glaciación	Suaves	Alta	<-7	<+1
-	105-65						
6	65-40	B	Glaciar	Suaves	Alta	<-7	<+1
-	40-25						
7	25-20	D	Glaciar	Suaves	Baja	<-7	>+1
8	20-17	B	Oldest Dryas	Suaves	Alta	<-7	<+1
9	17-14	A	Bølling-Allerød	Altas	Baja	>-7	>-0.4
10	14-12	B	Younger Dryas	Suaves	Alta	<-7	<+1
-	12-10						
11	10-6	A	Interglaciar	Altas	Baja	>-7	>-0.4
12	<6	C	Interglaciar	Altas	Media	>-7	<-0.4

\*Escenarios: Clasificación realizada para los periodos climáticos identificados.

Los periodos identificados y las características que los definen son:

1. El primero, comprendido entre  $\approx 225$  y  $214$  ka. se ha interpretado como un periodo desglaciación, enmarcado en el estadio MIS-7, durante el cual las temperaturas aumentaron progresivamente como refleja la tendencia creciente de los valores del  $\delta^{18}\text{O}$ . A su vez, la evolución del  $\delta^{13}\text{C}$  sugiere que el aporte de  $^{12}\text{C}$  al DIC de las aguas madre de los travertinos fue inicialmente elevado ( $>10\%$ ), seguido por una tendencia decreciente a medida que avanzaba este periodo. Éste acabó con una etapa de menor actividad orgánica, por lo que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se hicieron más positivos. Por lo tanto, se ha concluido que, durante este periodo, las temperaturas en la zona de Alicún de las Torres debieron ser bastante suaves y las condiciones de humedad óptimas para que se desarrollase una importante cobertura vegetal. Estas condiciones climáticas son coherentes con las condiciones climáticas que caracterizaron la etapa de transición entre los periodos glaciar e interglaciar que acaecieron en el estadio MIS-7.

2. El segundo periodo, comprendido entre  $\approx 214$  y  $184$  ka, está caracterizado por valores altos de  $\delta^{18}\text{O}$ , propios de un periodo interglaciar. Además, su registro isotópico del C está caracterizado, a diferencia del periodo anterior, por valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más positivos y característicos de épocas en las que el aporte de  $^{12}\text{C}$  al DIC de las aguas madre es muy

escaso. Este hecho indica que la cobertura vegetal en la zona durante esta época estuvo muy poco desarrollada. Por ello, se sugiere que este periodo se caracterizó por temperaturas elevadas y propias de los periodos interglaciares en latitudes bajas. Es decir, por un clima que, en general, fue muy seco y, como consecuencia, con poco desarrollo edáfico.

3. Los travertinos formados durante el periodo comprendido entre  $\approx 184$  y  $140$  ka, enmarcado íntegramente en el estadio MIS-6, están caracterizados por tener los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más negativos de toda la Unidad Superior, por lo que se sugiere que se formaron bajo unas condiciones climáticas frías. Además, este estadio es coherente y simultáneo con la penúltima glaciación. Sin embargo, al analizar la tendencia de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se observa que éstos son los propios de periodos con un aporte muy importante de  $^{12}\text{C}$ , por lo que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se hicieron más negativos. Esta aparente contradicción que supone la existencia de un clima glacial con un aporte de  $^{12}\text{C}$  elevado, propio de un alto desarrollo de la cobertura vegetal, podría explicarse considerando la situación geográfica de la zona de estudio. A estas latitudes, relativamente bajas, no existen evidencias de que se desarrollaran mantos de hielo como ocurrió en el norte de la Península Ibérica y particularmente el centro de Europa (Uriarte, 2004). Por todo ello, se sugiere que durante este periodo el clima en la zona estuvo dominado por temperaturas suaves y unas condiciones elevadas de humedad, permitiendo ambas el crecimiento de plantas y el consecuente desarrollo edáfico.

4. El cuarto periodo, que comprende el tiempo transcurrido entre el final del periodo anterior y el Eemiense ( $\approx 140$ - $117$  ka), comenzó durante la denominada Terminación II (Broecker y Henderson, 1998; Gallup et al., 2002), que en la zona tuvo lugar hace  $\approx 140$  ka. En esa época acaeció un repentino aumento de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , indicativo del paso a un periodo dominado por temperaturas más altas. Igualmente, se produjo un aumento de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . Estas características parecen indicar que, en la zona, el Eemiense debió de estar caracterizado por un clima con altas temperaturas, relativamente seco y que, por lo tanto, hiciese muy difícil el desarrollo de una vegetación abundante como para contribuir, de manera significativa, con  $^{12}\text{C}$  al DIC de las aguas madre de los travertinos. Además, en este periodo hay que destacar, que entre  $\approx 131$  a  $126$  ka, se produjo un episodio caracterizado por un descenso repentino de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , fenómeno que se correlaciona bien con otro similar identificado en los sondeos de hielo del proyecto GRIP. Sin embargo, en la zona de Alicún de las Torres, la evolución del registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  parece indicar que durante ese lapso de tiempo tuvo lugar un episodio de suavización de las condiciones climáticas, ya que, además de disminuir los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , disminuyeron también los de  $\delta^{13}\text{C}$  hasta  $\approx -2$  ‰, lo que equivale a aportes de  $^{12}\text{C}$  superiores al 15 %, porcentaje mucho mayor que durante el resto del Eemiense ( $< 5$  %)

5. En el quinto periodo, desde  $\approx 117$  ka hasta  $105$  ka, tiene lugar el fin del periodo interglacial, que da paso a un periodo glacial. En este contexto, los travertinos de Alicún

precipitaron con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  cada vez más negativos, indicando indirectamente un descenso progresivo de la temperatura de la zona. A su vez, el registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  indica unos aportes de  $^{12}\text{C}$  superiores siempre al 5 % y, en muchos casos, por encima del 10 %, valores éstos típicos de épocas con un desarrollo importante de vegetación y, por lo tanto, húmedas.

6. El sexto periodo, que comienza tras el hiato identificado entre  $\approx 105$  y  $65$  ka y tiene lugar entre  $\approx 65$  y  $40$  ka, está encuadrado íntegramente en el último periodo glaciario, el cual tuvo lugar entre hace  $\approx 115$  y el fin del Pleistoceno, hace  $\approx 11.5$  ka. Este periodo, en la zona de Alicún de las Torres, se caracterizó por una alta inestabilidad climática, ya que, dentro del contexto general de bajas temperaturas propias de una época glaciaria, se identificaron 3 episodios durante los cuales se incrementaron los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , episodios que fueron seguidos por una disminución repentina en dichos valores. Estos ciclos se han interpretado como el resultado de la influencia de los eventos Heinrich y Dansgaard-Oeschger. Sin embargo, esta variabilidad climática no aparece reflejada en el registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , ya que son muy constantes y negativos, indicando aportes importantes de  $^{12}\text{C}$ , generalmente  $>10$  %. Por lo tanto, las condiciones climáticas durante este periodo debieron ser similares a las descritas para el periodo 3, el cual estuvo caracterizado por temperaturas suaves y humedad elevada. Sin embargo, en este periodo 6 se ha identificado una etapa comprendida entre  $\approx 60$  y  $54$  ka, encuadrada entre dos periodos de calentamiento Dansgaard-Oeschger, y en la que el desarrollo edáfico fue de menor importancia que en el resto del periodo, con un aporte de  $^{12}\text{C}$  comprendido entre 5 y 10 %

7. El séptimo periodo tuvo lugar tras otro hiato, y se desarrolló entre  $\approx 25$  y  $20$  ka. En el tramo de travertinos correspondiente a este periodo, el registro isotópico del oxígeno se mantiene relativamente estable, con valores ligeramente superiores a los registrados durante el periodo anterior. Sin embargo, los altos valores en  $\delta^{13}\text{C}$  de este tramo son característicos de etapas con un aporte de  $^{12}\text{C}$  prácticamente nulo, lo que es indicativo de que la cobertura vegetal desarrollada en la zona fue muy escasa debido a la aridez reinante durante este periodo.

8. Tras el periodo anterior, entre  $\approx 20$  ka y  $17$  ka, se ha identificado un episodio corto de enfriamiento brusco también registrado en toda Europa, recogido en numerosos trabajos (Björck, 1984; Dowdeswell et al., 1995; Garfield, 1987; Ivy-Ochs et al., 2006; Kageyama et al., 2005; Keigwin y Lehman, 1994; Kiefer y Kienast, 2005; Knies et al., 2007; Lagerklint y Wright, 1999; Lekens et al., 2005; McCabe et al., 1998; Stager et al., 2002; Treble et al., 2007; Penaud et al., 2010; Zhou et al., 2008), y que se ha interpretado como el evento Heinrich más reciente (H-1) u Oldest Dryas. Este episodio también dejó su huella en la signature isotópica del carbono, dando lugar a que los travertinos adquirieran valores más negativos, indicativos de

una influencia orgánica mayor, con aportes de  $^{12}\text{C}$  superiores al 10 %. Es decir, travertinos formados bajo condiciones de alta humedad y con importante desarrollo de cobertera vegetal.

9. El noveno periodo tuvo lugar entre  $\approx 17$  y  $14$  ka, cuando, tras un brusco episodio de calentamiento, los travertinos volvieron a precipitar con unos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  propios de periodos interglaciares con temperaturas altas. Este periodo, identificado también a escala global y denominado Bølling-Allerød, también dejó huella en el registro isotópico del carbono, al igual que lo hizo el inicio del Eemiense, después de la Terminación II. Es decir, durante este periodo los travertinos precipitaron con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  superiores al 1 ‰, característicos de épocas con muy bajo aporte orgánico ( $< 5$  ‰), sugiriendo que, durante este periodo, en la zona predominaron unas condiciones climáticas de altas temperaturas y baja humedad, similares a las que predominaron durante el Eemiense.

10. El décimo episodio climático sucedió entre  $\approx 14$  y  $12$  ka, y ha sido interpretado como el último evento brusco de enfriamiento que dio lugar a travertinos con valores más negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  y propios de condiciones climáticas más frías. Este episodio se ha identificado a nivel global y se conoce como el Younger Dryas (Alley et al., 1993; Andres et al., 2003; Bond et al., 2001; Bradley y England, 2008; Denniston et al., 2001; Fairbanks, 1989; Isarin y Renssen, 1999; Isarin et al., 1997; Jakobsson et al., 2007; Jones et al., 2004; Lotter et al., 2000; Marchal et al., 2001; Mokhtari Fard y Ringberg, 2001; Morigi et al., 2003; Oviatt et al., 2005; Renssen et al., 2001; Schwander et al., 2000; Starkel, 2003; Stuiver et al., 1995; Stuiver et al., 1998; Vacco et al., 2005). A su vez, los valores isotópicos del carbono de los travertinos invierten la tendencia que tenían durante el Bølling-Allerød, dando lugar a que volvieran a precipitar con unos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  más negativos y propios de épocas con aportes altos de C orgánico, por lo que se sugiere que, durante este periodo, las condiciones de temperatura y humedad fueron las idóneas para que se desarrollara una cobertera vegetal abundante.

Hace  $\approx 12$  ka se produjo un nuevo hiato que duró  $\approx 2$  ka, por lo que el tránsito entre el Pleistoceno y el Holoceno, denominado Terminación I, que en el resto de Europa tuvo lugar hace  $\approx 11.5$  ka (Arz et al., 2003; Dansgaard et al., 1989; Eglinton et al., 1992; Rasmussen et al., 2006), no quedó reflejado completamente en el registro isotópico de los travertinos de Alicún. Sin embargo, tanto la tendencia de la parte final del perfil M-1 como la inicial del M-2 permiten sugerir que dicha transición tuvo lugar entre ambos perfiles.

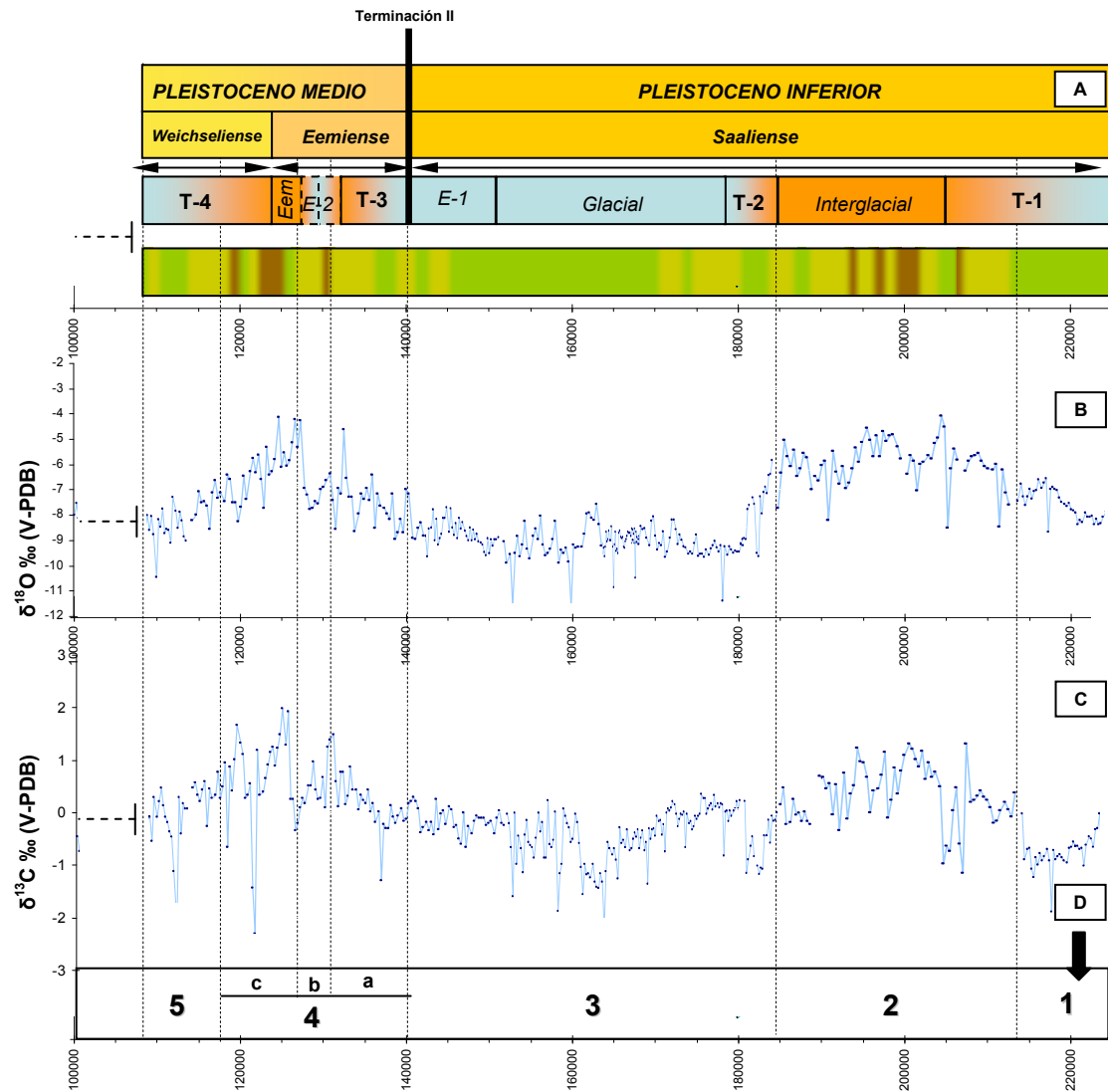
11. Tras este hiato, hace  $\approx 10$  ka y hasta  $\approx 6$  ka, tuvo lugar el penúltimo periodo climático identificado. En él, los travertinos precipitaron con los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  más positivos de los últimos 100 ka, solamente inferiores a los alcanzados durante el Eemiense y similares a los del Bølling-Allerød. Este hecho se ha interpretado como el inicio del periodo interglaciar actual, el cual comenzó al inicio del Holoceno y caracterizado por las altas temperaturas a nivel global. A su vez, el registro isotópico del carbono de los travertinos se comporta de manera similar a



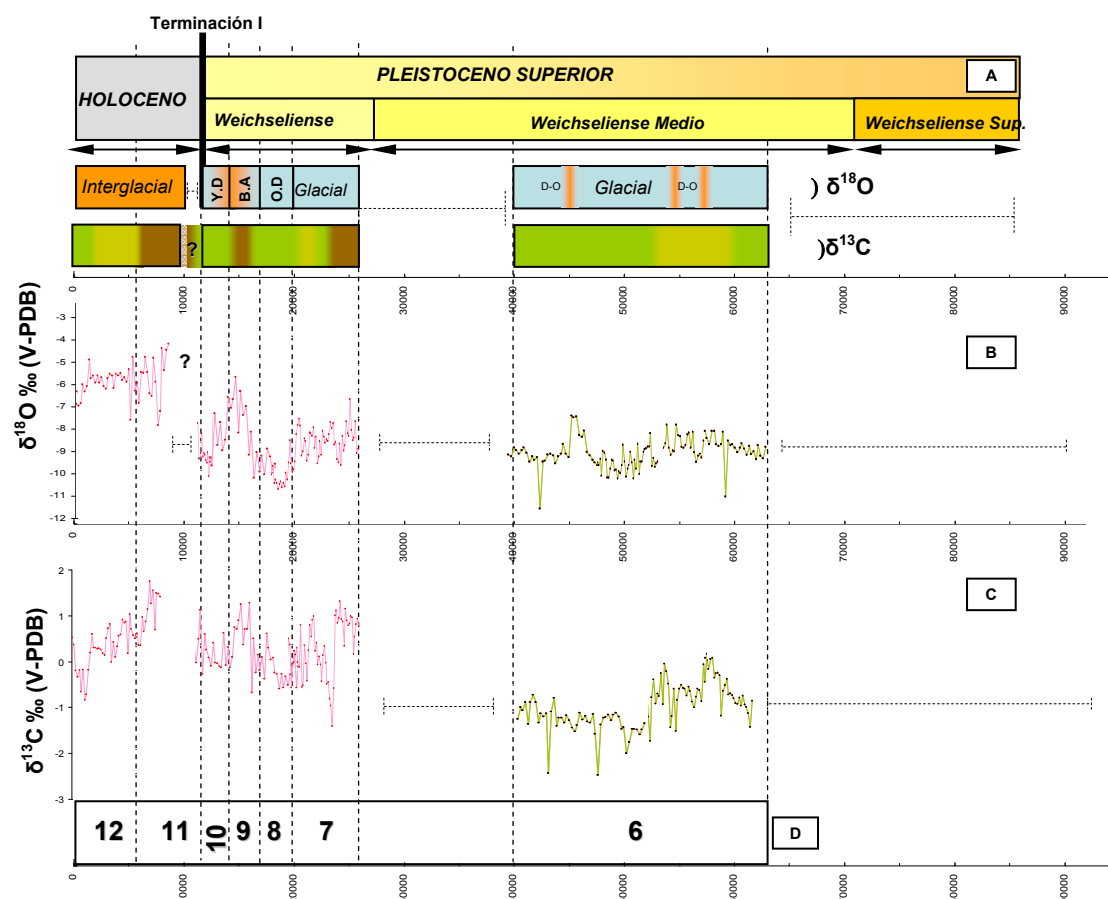
como lo hizo durante el Eemiense y el Bølling-Allerød, con aportes de  $^{12}\text{C} < 5\%$ . Estos hechos sugieren que este periodo estuvo caracterizado por unas condiciones climáticas áridas y con bajo desarrollo de la vegetación. Sin embargo, hay que destacar que, hacia el final del mismo, las condiciones de humedad debieron variar, puesto que el aporte de  $^{12}\text{C}$  procedente de la cobertera vegetal fue progresivamente más importante.

12. El aumento progresivo del aporte de  $^{12}\text{C}$  iniciado durante el periodo anterior parece indicar que durante los últimos 6 ka las condiciones de humedad debieron ser más propicias para el desarrollo de la cobertera vegetal. Este hecho permite sugerir que, pese a encontrarse la zona en una etapa interglaciar con predominio de temperaturas elevadas, las condiciones dejaron de ser áridas, como ocurrió durante el Eemiense, Bølling-Allerød y parte inicial del Holoceno, y evolucionaron hacia un periodo más húmedo, durante el que el aporte del  $^{12}\text{C}$  fue más importante.

Tal y como se indicó al principio de este apartado, el resumen de todos estos periodos climáticos identificados en el registro de los travertinos de Alicún de las Torres está recogido en las Figs. 5. 73 y 5. 74.

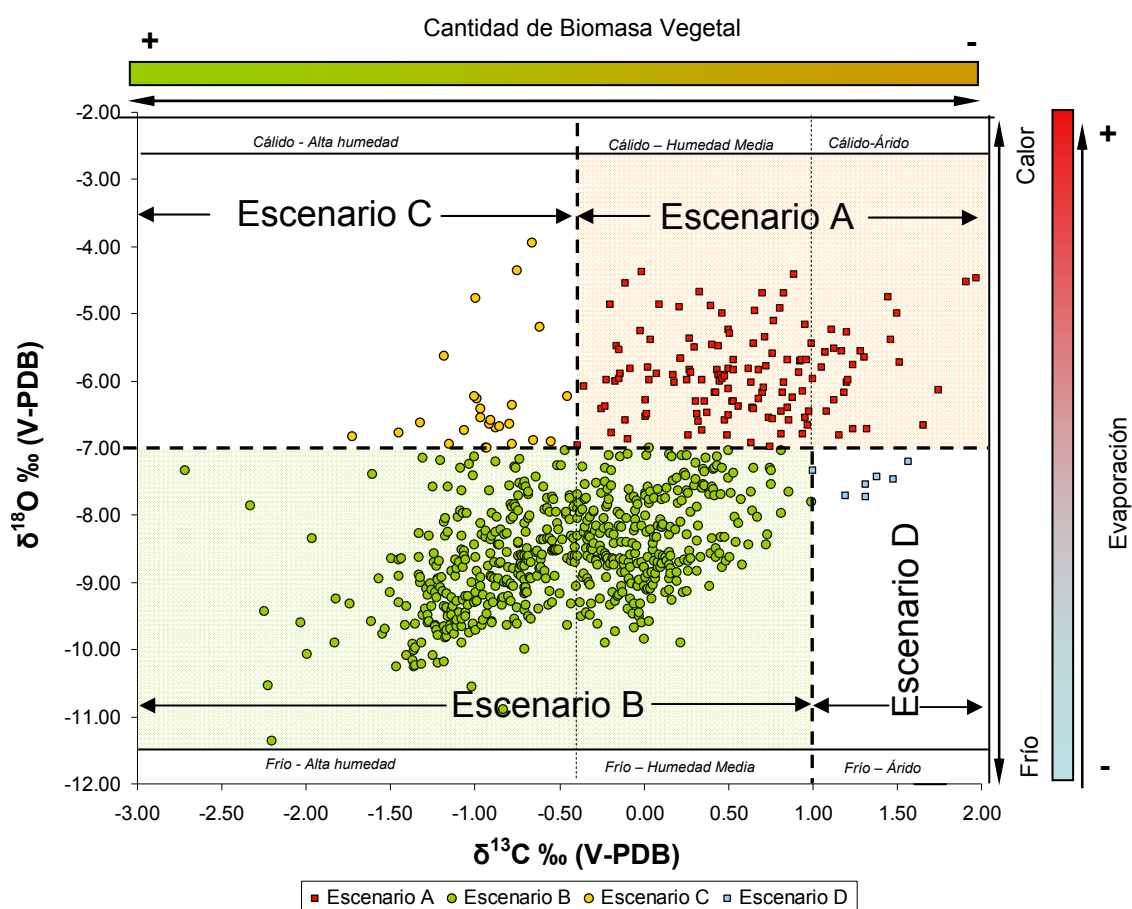


**Fig. 5. 73.** Resumen de los periodos climáticos identificados en el registro de los travertinos de Alicún de las Torres, correspondientes a la Unidad Superior. A) Cronoestratigrafía, principales periodos glaciares e interglaciares identificados mediante el registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , y periodos de aporte orgánico identificados mediante el registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . B) Registro isotópico del oxígeno. C) Registro isotópico del carbono. D) Principales episodios climáticos identificados en la Unidad Superior (ver Tabla 5. 21).



**Fig. 5. 74.** Resumen de los periodos climáticos identificados en el registro de los travertinos de Alicún de las Torres, correspondientes a las Unidades Inferior e Intermedia. A) Cronoestratigrafía, principales periodos glaciares e interglaciares identificados mediante el registro de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y periodos de aporte orgánico identificados mediante el registro de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . B) Registro isotópico del oxígeno. C) Registro isotópico del carbono. D) Principales episodios climáticos identificados en las Unidades Inferior e Intermedia (ver Tabla 5. 21)

Por último, los doce periodos climáticos anteriormente descritos se han agrupado en cuatro escenarios climáticos en función de las características paleoambientales, incluyendo temperatura y grado relativo de humedad. Estos escenarios se han definido a partir de la representación de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  frente a los de  $\delta^{13}\text{C}$ , según Ortiz (2006) (Fig. 5. 75).



**Fig. 5. 75.** Representación de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  frente a los  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos de Alicún de las Torres. En los ejes X e Y del gráfico están representadas las implicaciones paleoclimáticas de estos valores y dentro del gráfico los 4 escenarios climáticos definidos para la zona de estudio: A, B, C y D.

- Escenario A: constituido por los periodos caracterizados por temperaturas elevadas y baja humedad. Estas condiciones áridas dificultan el desarrollo de la cobertura vegetal, por lo que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son más positivos y superiores a  $-0.4$  ‰ (V-PDB). Ocasionalmente, estos valores son superiores a  $+1$  ‰ (V-PDB), que es muy similar al valor del  $\delta^{13}\text{C}$  de las calizas y mármoles del manto de Blanquizaes. Este escenario se ha identificado durante los principales periodos interglaciares y más concretamente en los periodos: 2, 4a, 4c, 9 y 11 (ver Tabla 5. 21)
- Escenario B: está integrado por los periodos encuadrados en épocas glaciares en las que, a diferencia del anterior escenario climático, dominaron unas condiciones de mayor de humedad que permiten el desarrollo de una importante cobertura vegetal. Este hecho, por lo tanto, influyó en la signatura isotópica del carbono de los travertinos, la cual es más negativa. Este escenario climático se ha identificado durante los principales periodos glaciares, más concretamente durante los periodos 1, 3, 4b, 5, 6, 8 y 10 (ver Tabla 5. 21)

- Escenario C: engloba los periodos interglaciares, con temperaturas cálidas pero, a diferencia del escenario A, con unas condiciones de humedad óptimas para el buen desarrollo de la cobertura vegetal. Este escenario climático sólo se ha identificado en la parte final del Holoceno, concretamente durante el periodo 12 (ver Tabla 5. 21)
- Escenario D: constituido por un solo periodo con características glaciares, concretamente de bajas temperaturas, similares a la del escenario B, y de baja humedad, similar a la del escenario A. Esta última característica impidió un desarrollo vegetal importante en la zona, por lo que la signatura isotópica del carbono tiende a ser más positivo. Este escenario se ha identificado solamente en el periodo 7 (ver Tabla 5. 21)

Aunque estas implicaciones paleoclimáticas y paleoambientales resultantes de la interpretación conjunta de los registros isotópicos del C y O son de gran interés, ya que reconstruyen aproximadamente la historia climática y ambiental de la zona de Alicún de las Torres durante aproximadamente 220 ka, resulta interesante relacionar también dichas condiciones paleoclimáticas y paleoambientales, fundamentalmente los principales eventos climáticos identificados, con las características geoquímicas del Sistema Termal estudiado con el fin de determinar en qué medida dichos eventos climáticos influyeron en el funcionamiento del Sistema Termal de Alicún. Así, se puede destacar que la transición entre los periodos climáticos 3 y 4a se corresponde con el periodo en el que los contenidos de Fe, Al, K, así como de Cr, V y Ni fueron anormalmente elevados (ver Figs. 5. 35, 5. 38 y 5. 41). Además, hay que señalar, que durante esta transición, se han identificado también, mediante el estudio petrográfico y mineralógico, abundantes aluminosilicatos y fragmentos de cuarzo de carácter heredado, los cuales pueden ser los responsables, al menos de los contenidos tan elevados en los tres primeros elementos. Las características climáticas de este periodo, propias del paso de un escenario del tipo B a otro del tipo A, o lo que es lo mismo, un periodo equivalente a una desglaciación y caracterizado por temperaturas muy elevadas (Terminación II), pudieron ser las responsables de la alta proporción de aluminosilicatos de Fe y K existentes en los travertinos formados durante este periodo. Así, el deshielo originado durante el mismo aumentaría ostensiblemente el flujo hídrico que alimentó a los acuíferos carbonáticos alpujárrides, entre ellos el del manto de Blanquizaes, arrastrando mayores cantidades de dichos minerales, los cuales llegarían hasta los manantiales termales del Sistema de Alicún de las Torres, para depositarse después como elementos constitutivos del esqueleto de los travertinos.

## 5. 5. RESUMEN, CONCLUSIONES E IMPLICACIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES

Desde el punto de vista mineralógico y petrográfico, se puede concluir que:

1º) Los travertinos de Alicún de las Torres tienen un contenido medio en calcita comprendido entre 95 % y 98 %, siendo el yeso, la celestina y, en menor medida, la fluorita minerales secundarios y/o accesorios. Estos tres últimos minerales sólo se han identificado en la Unidad Superior de la formación de travertinos. La presencia puntual de yeso y celestina encuentra su explicación en la naturaleza de las aguas del manantial de Alicún y en el estado de saturación de éstas con respecto a ambos minerales. Por lo tanto, pequeños excesos en el aporte de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las aguas del manantial pueden ser los causantes de la precipitación de ambos minerales sulfatados. La precipitación del yeso sin celestina puede estar relacionada con procesos de evaporación que tienen lugar durante la precipitación de los travertinos en épocas más cálidas y secas como son las que se dan durante los periodos interglaciares. La precipitación de la celestina está a su vez favorecida por la interacción entre las aguas y el aragonito, mineral que suele albergar cantidades significativas de Sr, y/o con una actividad bacteriana intensa, que es lo que parece ocurrir en Alicún de las Torres por no conocerse masas importantes de aragonito en la zona. Por último, los elevados contenidos en F y Ca de las aguas deben ser los causantes de la precipitación de los cristales secundarios de fluorita, que, al igual que la celestina, suele estar también asociada con depósitos carbonáticos.

2º) Sus minerales accidentales son esencialmente heredados y transportados por las aguas del manantial, como son: el cuarzo; los filosilicatos, fundamentalmente biotita-clorita y moscovita-illita; fragmentos de esquistos; fragmentos complejos formados por siderita, oxihidróxidos de Fe y caolinita; así como por minerales pesados, como la ilmenita, más o menos desferrificada; el rutilo, la allanita, epidota, el zircón, el apatito, la parisita, y también la celestina y la baritocelstina. Esta asociación mineral, que constituye parte del esqueleto de la roca, sugiere, una vez más, que las aguas del acuífero carbonático del complejo alpujárride son las precursoras de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres.

3º) La calcita se distribuye entre la fracción ortoquímica, constituida por la matriz, eminentemente micrítica, y los cementos; y la aloquímica, constituida fundamentalmente por peloides micríticos, que se agrupan formando texturas tipo *clotted* y, en menor medida, por oncolitos simples y compuestos, así como extraclastos carbonatados. La fracción ortoquímica es generalmente mayoritaria en relación con la aloquímica carbonatada. La existencia de estructuras micríticas arborescentes (*shrubs*) es una característica general

los travertinos termogénicos como los aquí estudiados, generan una alta porosidad intercrystalina en la roca y suelen estar asociadas a procesos orgánicos durante la formación de estas rocas. Estas estructuras suelen desagregarse durante la acumulación de las sucesivas capas de travertino, formando los peloides y las texturas tipo *clotted* que constituyen la mayor parte de la fracción aloquímica.

4º) Aunque los procesos diagenéticos que han afectado a los travertinos son muy escasos, hay que destacar los de disolución, ya que generan una porosidad secundaria que, en algunas muestras, puede ser más importante que la primaria. Esta última es fundamentalmente de tipo intergranular e intracrystalina. La porosidad total estimada de las muestras oscila entre el 12 y el 40 %. Además de estos procesos de disolución, hay que destacar otros dos procesos diagenéticos, que son: a) la cementación, que generalmente tapiza la porosidad secundaria, y b) los de neomorfismo, que transforman la matriz micrítica original en microesparita.

**Desde el punto de vista geoquímico elemental se concluye que:**

1º) Los elementos químicos más abundantes en los travertinos de Alicún son, por orden de abundancia: Ca, Mg, Sr, Cr, Fe, K, Na y V. Entre ellos, llama la atención los altos contenidos en Sr, lo cual, dada la mineralogía fundamentalmente calcítica de estas rocas, se ha explicado por la anomalía geoquímica positiva existente tanto en los materiales de los Complejos Nevado-Filábride y Alpujárrides, como en los sedimentos que rellenan la Cuenca de Guadix-Baza. También son de destacar las altas concentraciones en Cr, V y Ni, las cuales son hasta un 800 % más elevadas que los valores medios habituales en travertinos termogénicos como los aquí estudiados. Este hecho es de suma importancia ya que los travertinos de Alicún, concretamente la calcita, pueden estar actuando como un filtro para estos metales, ubicándose en la estructura de la calcita por procesos de sorción y precipitación.

2º) Las variaciones estadísticamente significativas en el contenido medio de los elementos citados en la conclusión anterior, en función del perfil del que se han tomado las muestras de travertinos, se observan fundamentalmente en la transición entre el techo del perfil S-5 y el muro del perfil S-6. En esta zona se han detectado valores anormalmente elevados de Fe, Al, K, así como de los 3 metales pesados (Cr, V y Ni) retenidos por dichos materiales. Este hecho sugiere que la época en la que se depositaron dichos perfiles fue, por un lado, cuando el aporte de aluminosilicatos de Fe y K debió ser más importante y, por otro, cuando los travertinos actuaron de un modo más efectivo como filtro de los metales citados.

3º) Las aguas del Sistema Termal de Alicún debieron interactuar con las rocas de los Complejos Nevado-Filábride y Alpujárrides, dado que el modelo de distribución de las REE

de los travertinos es muy similar al identificado en dichos complejos. Este modelo ha permanecido invariante durante toda la historia de precipitación de los mismos, lo que sugiere que la composición química de las aguas madre de estas rocas ha permanecido relativamente constante. Además, los altos contenidos en los elementos de este grupo sugieren que las aguas del Sistema han tenido un tiempo largo de residencia.

4º) Los elementos más abundantes en estas rocas, así como el contenido total en REE, se han podido agrupar en dos variables o componentes principales que explican aproximadamente el 70 % de la varianza total: el 1º, que agrupa las variables Fe, Al, Zn, K y REE representa fundamentalmente la fracción terrígena de los travertinos, la cual es heredada y constituida fundamentalmente por aluminosilicatos de Fe y K. Las muestras pertenecientes al perfil S-5 son las más influenciadas por este componente. El 2º, que agrupa las variables Mg, Sr, Cr, V y Ni, representa los cationes que entran de una manera u otra en la estructura de la calcita de estas rocas. De este modo se puede sugerir que el Mg y el Sr son los cationes dominantes en la fracción carbonatada de los perfiles I-2, I-3 y M-1, pertenecientes a las Unidades Intermedia e Inferior, mientras que el Cr, V y Ni, aparecen preferentemente en las muestras pertenecientes a los perfiles S-1, S-5 y S-6, de la Unidad Superior. Esto último confirma que los travertinos pertenecientes a la Unidad Superior actuaron preferentemente como filtro de dichos elementos pesados.

**Desde el punto de vista isotópico, cronológico, paleoclimático y paleoambiental se concluye que:**

1º) Las únicas rocas existentes en el Sistema Termal de Alicún con valores de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similares a las de los travertinos son: por un lado, los materiales triásicos del acuífero carbonático alpujárride y, por otro, los materiales carbonáticos finicretácicos. Por lo tanto, estos materiales son los únicos que se pueden invocar como los acuíferos de los que proceden las aguas madres de los travertinos. De este modo, se refuerza la hipótesis de que el origen de las aguas precursoras de los travertinos está en el acuífero carbonático alpujárride.

2º) Los travertinos comenzaron a precipitar en la zona hace al menos  $\approx 216$  ka. Así, la Unidad Superior tiene una edad comprendida entre, al menos,  $216 \pm 45$  y  $\approx 122 \pm 6$  ka. La Unidad Inferior se formó durante aproximadamente 30 ka y su edad está comprendida entre  $\approx 69.5$  y  $39 \pm 3$  ka. La última Unidad en depositarse fue la Intermedia, que lo hizo en continuidad estratigráfica con la anterior, y tiene una edad comprendida entre  $\approx 25.2 \pm 2$  y  $5 \pm 0.5$  ka. Además, se sugiere que la distancia que recorría la lámina de agua desde los manantiales hasta que comenzaba la precipitación de los travertinos fue mayor durante la formación de las Unidades Inferior e Intermedia que durante la formación de la Unidad



Superior y que en la actualidad. De esta manera, las Unidades Inferior e Intermedia se formaron a mayor distancia del manantial que la Unidad Superior.

3º) La temperatura de equilibrio a la que precipitan actualmente los travertinos está comprendida entre 21 y 29.5 °C, datos que han permitido establecer que el rango de variación de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de las aguas madre de los travertinos fósiles estuvo comprendido entre -9.4 y -2.4 ‰ (V-SMOW). Estos valores sugieren que durante el periodo de precipitación de los travertinos tuvieron lugar variaciones climáticas importantes, pasando de periodos algo más fríos y con mayor cantidad de lluvia que actualmente, hasta otras mucho más áridos, con tasas de evaporación muy altas.

4º) El carbono que intervino en la precipitación de los travertinos procede fundamentalmente de la disolución de las calizas y mármoles del manto alpujárde de Blanquizaes. Sin embargo, hay una pequeña proporción de  $^{12}\text{C}$  procedente de la cobertera vegetal, la cual desplaza los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los travertinos hacia valores más negativos. La proporción en la que ambos,  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , se encuentra en estas rocas ha permitido establecer las condiciones paleoambientales de humedad y aridez en cada periodo climático identificado.

5º) El estudio combinado de los isótopos de oxígeno y de carbono ha permitido realizar una reconstrucción paleoclimática de los últimos 225 ka para la zona. Durante ese periodo se han identificado un total de doce periodos climáticos con diferentes condiciones de temperatura y humedad, los cuales se han clasificado en 4 escenarios climáticos, que son : i) el escenario A, constituido por los periodos caracterizados por temperaturas elevadas y baja humedad; ii) el B, integrado por los periodos encuadrados en épocas glaciares en las que, a diferencia del escenario anterior, dominaron unas condiciones de mayor humedad; iii) el C, que engloba los periodos interglaciares, con temperaturas cálidas pero que, a diferencia del escenario A, tuvo unas condiciones de humedad óptimas bajo las que se desarrolló una importante cobertera vegetal; y iv) el D, caracterizado por un periodo glacial similar a los del escenario B, pero con menor humedad.

6º) Las elevadas concentraciones de Fe, Al, K detectadas en los travertinos depositados en la transición de los perfiles S-5 y S-6 están directamente relacionadas con las condiciones climáticas definidas para ese lapso de tiempo, el cual se corresponde con la Terminación II que, a su vez, da paso al Eemiense. Las características climáticas de dicho periodo pudieron provocar la fusión parcial de los hielos acumulados en las zonas más altas de la Sierra de Baza, incrementando así el flujo de agua que llegaba al Sistema Termal de Alicún de las Torres, aumentando así la capacidad de transportar minerales en suspensión y que serían, en primera instancia, los responsables de dichas anomalías geoquímicas. También

se puede considerar el transporte de dichas partículas heredadas mediante el viento en estos periodos más secos y cálidos.

## 5. 6. REFERENCIAS

- Aceña, M.L.; Crespo, M.T.; Galán, M.P.; Gascón, J. L. (1994) Determination of isotopes of uranium and thorium in low-level environmental samples. *J.L. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., A* 339302-308.
- Al-Aasm, I. S.; Taylor, B. E.; South, B. (1990) Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chem. Geol.*, 80, 119-125.
- Aliaga-Campuzano, M. P.; Bernal, J. P.; Lounejeva-Baturina, E. (2009) Distribution of Rare Earth Elements between cave-drip water and speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, A27-A27.
- Alley, R. B.; Meese, D. A.; Shuman, C. A.; Gow, A. J.; Taylor, K. C.; Grootes, P. M.; White, J. W. C.; Ram, M.; Waddington, E. D.; Mayewski, P. A.; Zielinski, G. A. (1993) Abrupt Increase in Greenland Snow Accumulation at the End of the Younger Dryas Event. *Nature*, 362, 527-529.
- Anadón, P.; Utrilla, R.; Julia, R. (1994) Paleoenvironmental Reconstruction of a Pleistocene Lacustrine Sequence from Faunal Assemblages and Ostracode Shell Geochemistry, Baza Basin, Se Spain. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 111, 191-205.
- Andres, M. S.; Bernasconi, S. M.; McKenzie, J. A.; Röhl, U. (2003) Southern Ocean deglacial record supports global Younger Dryas. *Earth and Planetary Science Letters*, 216, 515-524.
- Anklin, M.; Barnola, J. M.; Beer, J.; Blunier, T.; Chappellaz, J.; Clausen, H. B.; Dahljensen, D.; Dansgaard, W.; Deangelis, M.; Delmas, R. J.; Duval, P.; Fratta, M.; Fuchs, A.; Fuhrer, K.; Gundestrup, N.; Hammer, C.; Iversen, P.; Johnsen, S.; Jouzel, J.; Kipfstuhl, J.; Legrand, M.; Lorius, C.; Maggi, V.; Miller, H.; Moore, J. C.; Oeschger, H.; Orombelli, G.; Peel, D. A.; Raisbeck, G.; Raynaud, D.; Schotthvidberg, C.; Schwander, J.; Shoji, H.; Souchez, R.; Stauffer, B.; Steffensen, J. P.; Stievenard, M.; Sveinbjornsdottir, A.; Thorsteinsson, T.; Wolff, E. W. (1993) Climate instability during the last interglacial period recorded in the grip ice core. *Nature*, 364, 203-207.
- Arana, R. (1973) Investigaciones mineralógicas en Sierra Nevada (Cordilleras Béticas, España) Tesis Univ. Granada, 546 pp.
- Arana, R.; López-Aguayo, F y Ortega- Huertas, M. (1978) Wulfenita sedimentaria en el yacimiento de Montevives (Granada) Cuad. Geol. Univ. Granada, 8-9, 75-82
- Arz, H. W.; Patzold, J.; Muller, P. J.; Moammar, M. O. (2003) Influence of Northern Hemisphere climate and global sea level rise on the restricted Red Sea marine environment during termination I. *Paleoceanography*, 18.
- Atkinson, T. C.; Harmon, R. S.; Smart, P. L.; Waltham, A. C. (1978) Palaeoclimatic and geomorphic implications of  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  dates on speleothems from Britain. *Nature*, 272, 24-28.
- Augustin, L.; Barbante, C.; Barnes, P. R. F.; Barnola, J. M.; Bigler, M.; Castellano, E.; Cattani, O.; Chappellaz, J.; Dahljensen, D.; Delmonte, B.; Dreyfus, G.; Durand, G.; Falourd, S.; Fischer, H.; Fluckiger, J.; Hansson, M. E.; Huybrechts, P.; Jugie, R.; Johnsen, S. J.; Jouzel, J.; Kaufmann, P.; Kipfstuhl, J.; Lambert, F.; Lipenkov, V. Y.; Littot, G. V. C.; Longinelli, A.; Lorrain, R.; Maggi, V.; Masson-Delmotte, V.; Miller, H.; Mulvaney, R.; Oerlemans, J.; Oerter, H.; Orombelli, G.; Parrenin, F.; Peel, D. A.; Petit, J. R.; Raynaud, D.; Ritz, C.; Ruth, U.; Schwander, J.; Siegenthaler, U.; Souchez, R.; Stauffer, B.; Steffensen, J. P.; Stenni, B.; Stocker, T. F.; Tabacco, I. E.; Udisti, R.; van de Wal, R. S. W.; van den Broeke, M.; Weiss, J.; Wilhelms, F.; Winther, J. G.; Wolff, E. W.; Zucchelli, M.; Members, E. C. (2004) Eight glacial cycles from an Antarctic ice core10.1038/nature02599. *Nature*, 429, 623-628.
- Azañón, J. M.; García-Dueñas, V.; Goffé, B. (1998) Exhumation of high-pressure metapelites and coeval crustal extension in the Alpujarride complex (Betic Cordillera) *Tectonophysics*, 285, 231-252.
- Banks, D.; Siewers, U.; Sletten, R. S.; Haldorsen, S.; Dale, B.; Heim, M.; Swensen, B. (1999) The thermal springs of Bockfjorden, Svalbard: II: selected aspects of trace element hydrochemistry. *Geothermics*, 28, 713-728.
- Barahona, E. (1974) Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos en materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 398 pp.

- Barber D.C. (1999) Forcing of the cold event of 8,200 years ago by catastrophic drainage of Laurentide lakes, *Nature*, 400, 344-348
- Bargar, K. E. (1978) Geology and thermal history of Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, Wyoming. *U.S. Geological Surv. Bull.*, 1444, 1-55.
- Barker, S. L. L.; Bennett, V. C.; Cox, S. F.; Norman, M. D.; Gagan, M. K. (2009) Sm-Nd, Sr, C and O isotope systematics in hydrothermal calcite-fluorite veins: Implications for fluid-rock reaction and geochronology. *Chemical Geology*, 268, 58-66.
- Barnaby, R. J.; Rimstidt, J. D. (1989) Redox conditions of calcite cementation interpreted from mn-contents and fe-contents of authigenic calcites. *Geological Society of America Bulletin*, 101, 795-804.
- Bau, M.; Moller, P. (1992) Rare-Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45, 231-246.
- Bea, F.; Montero, P.; Garuti, G.; Zacharini, F. (1997) Pressure-dependence of rare earth element distribution in amphibolite- and granulite-grade garnets. A LA-ICP-MS study. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21, 253-270.
- Beesley, A.M.; Crespo, M.T.; Weiher, N.; Tsapatsaris, N.; Cózar, J.S.; Esparza, H.; Méndez, C.G.; Hill, P.; Schroeder, S.L.M.; Montero-Cabrera M.E. (2009) " Evolution of chemical species during electrodeposition of uranium for alpha spectrometry by the Hallstadius method". *Appl. Radiat. Isot.*, 67, 1559-1569.
- Berger, A.; Loutre, M. F. (1991) Insolation values for the climate of the last 10000000 years. *Quaternary Science Reviews*, 10, 297-317.
- Berner, R.A. (1997) The rise of plants and their effect on weathering and atmospheric CO<sub>2</sub>. *Science*, 276, 544
- Bischoff, J.; Fitzpatrick, J. (1991) U-series dating of impure carbonates: an isochron technique using total-sample dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 543-54.
- Bjorck, S. (1984) Biostratigraphic and Chronostratigraphic Significance of the Older Dryas Chronozone on the Basis of New Radiocarbon-Dates. *Geologiska Foreningens I Stockholm Forhandlingar*. 106, 81-91.
- Bond, G.; Kromer, B.; Beer, J.; Muscheler, R.; Evans, M. N.; Showers, W.; Hoffmann, S.; Lotti-Bond, R.; Hajdas, I.; Bonani, G. (2001) Persistent solar influence on north Atlantic climate during the Holocene. *Science*, 294, 2130-2136.
- Boynton, W. V. (1975) Fractionation in solar nebula - condensation of yttrium and rare-earth elements. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 39, 569-584.
- Bradley, R. S.; England, J. H. (2008) The Younger Dryas and the Sea of Ancient Ice. *Quaternary Research*, 70, 1-10.
- Broecker, W. S.; Henderson, G. M. (1998) The sequence of events surrounding Termination II and their implications for the cause of glacial-interglacial CO<sub>2</sub> changes. *Paleoceanography*, 13, 352-364.
- Broecker W.; Hemming S. (2001) Climate swings come into focus. *Science*, 294, 2308-2309
- Brogi, A. (2008) Fault zone architecture and permeability features in siliceous sedimentary rocks: Insights from the Rapolano geothermal area (Northern Apennines, Italy). *Journal of Structural Geology*, 30, 237-256.
- Brogi, A.; Liotta, D.; Meccheri, M.; Fabbrini, L. (2010) Transtensional shear zones controlling volcanic eruptions: the Middle Pleistocene Mt Amiata volcano (inner Northern Apennines, Italy) *Terra Nova*, 22, 2 137-146
- Buccino, G.; D'Argenio, B.; Ferreri, V.; Panichi, C.; Stanzione, D. (1978) I travertini della bassa valle del Tanagro (Campania) Studio Geomorfologico, sedimentologico e geochimico. *Boll. Soc. Geol. Ital.*, 97, 617-646.

- Burge, L. M. (2004) Testing links between river patterns and in-channel characteristics using MRPP and ANOVA. *Geomorphology*, 63, 115-130.
- Burke, W.H.; Denison, R.E.; Hetherington, E.A.; Koepnick, R.B.; Nelson H.F.; Otto, J.B. (1982) Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time: *Geology*, 10, 516-519.
- Carpenter, S. J.; Lohmann, K. C. (1992) Sr/Mg ratios of modern marine calcite - empirical indicators of ocean chemistry and precipitation rate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 56, 1837-1849.
- Cerling, T.E. (1984) The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sc. Letters*, 71, 229-240.
- Cerling, T.E. (1991) Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from cenozoic and mesozoic paleosols. *Am. J. Science*, 291, 377-400.
- Cipriani, N.; Ercoli, A.; Malesani, P.; Vannucchi, S. (1972) I travertini di Rapolano Terme (Siena) *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 11, 31-46.
- Coimbra, R.; Immenhauser, A.; Olóriz, F. (2009) Matrix micrite  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  reveals syndepositional marine lithification in Upper Jurassic Ammonitico Rosso limestones (Betic Cordillera, SE Spain) *Sedimentary Geology*, 219, 332-348.
- Condie, K.; Bowling, G.; Allen, P. (1985) Missing Eu anomaly and archaic high-grade granites. *Geology*, 633-636.
- Coniglio, M. (1989) Neomorphism and cementation in ancient deep-water limestones, Cow Head Group (Cambro-Ordovician), western Newfoundland, Canada. *Sedimentary Geology*, 65, 15-33.
- Cowan, C. E.; Zachara, J. M.; Resch, C. T. (1991) cadmium adsorption on iron-oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environmental Science and Technology*, 25, 437-446.
- Chafetz, H. S.; Guidry, S. A. (1999) Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology*, 126, 57-74.
- Cheng, L.; Xiao-Yu, K.; Xiao-Ming, T.; Xiong, Y. (2007) Theoretical investigation of electron paramagnetic resonance spectra and local structure distortion for  $\text{Mn}^{2+}$  ions in  $\text{CaCO}_3:\text{Mn}^{2+}$  system: a simple model for  $\text{Mn}^{2+}$  ions in a trigonal ligand field. *J Phys Chem A*, 111, 2783-2789.
- Chilingarian, G. V (1992) Appendix 1-B Application of Petrography and Statistics to the Study of Some Petrophysical Properties of Carbonate Reservoir Rocks. *Developments in Petroleum Science*, 43-58.
- Dansgaard, W.; Johnsen, S. J.; Clausen, H. B.; Dahljensen, D.; Gundestrup, N. S.; Hammer, C. U.; Hvidberg, C. S.; Steffensen, J. P.; Sveinbjornsdottir, A. E.; Jouzel, J.; Bond, G. (1993) Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature*, 364, 218-220.
- Dansgaard, W.; White, J. W. C.; Johnsen, S. J. (1989) The abrupt termination of the younger dryas climate event. *Nature*, 339, 532-534.
- Deines P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (Edited by Fritz P. and Fontes J. Ch.). 329- 406. Elsevier, Amsterdam.
- Delgado, A.; Nuñez, R.; Caballero, E.; Jimenez de Cisneros, C.; Reyes, E. (1991) Composición isotópica del agua de lluvia en Granada. IV Congreso de Geoquímica. España. 1, 350-358.
- Delgado, A.; Reyes, E. (2004) Isótopos estables como indicadores paleoclimáticos y paleohidrológicos en medios continentales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía. *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente*, 1, 37-53.
- Denniston, R. F.; Gonzalez, L. A.; Asmerom, Y.; Polyak, V.; Reagan, M. K.; Saltzman, M. R. (2001) A high-resolution speleothem record of climatic variability at the Allerød-Younger Dryas transition in Missouri, central United States. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 176, 147-155.

- Desprat, S.; Sánchez Goñi, M. F.; Turon, J.-L.; Duprat, J.; Malaizé, B.; Peypouquet, J.-P. (2006) Climatic variability of Marine Isotope Stage 7: direct land-sea-ice correlation from a multiproxy analysis of a north-western Iberian margin deep-sea core. *Quaternary Science Reviews*, 25, 1010-1026.
- Di Benedetto, F.; Montegrossi, G.; Pardi, L. A.; Minissale, A.; Paladini, M.; Romanelli, M. (2005) A multifrequency EPR approach to travertine characterisation. *J. Magn Reson.*, 177, 86-92.
- Díaz Martínez, E. (1989) Notas sobre el glaciario y periglaciario cuaternario de la Sierra de Peña Labra (Cordillera Cantábrica) En El Cuaternario en España y Portugal. Actas de la II Reunión del Cuaternario Ibérico, Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid. 73-79
- Díaz-Hernandez, J. L.; Julia, R. (2006) Geochronological position of badlands and geomorphological patterns in the Guadix-Baza basin (SE Spain) *Quaternary Research* , 65, 467-477.
- Díaz-Hernández, J. L.; Martín, M.; Juliá, R. (2000) Depósitos travertínicos de Alicún (Depresión de Guadix, Granada, SE de España) *Geogaceta*, 28, 97-100.
- Dickson, J. A. D. (1990) Carbonate mineralogy and chemistry. In: Wright, M. E. T. y V. P. (ed.) Carbonate sedimentology: Oxford (Blackwell), 284-313.
- Dove, P. M.; Wasylenki, L. E.; De Yoreo, J. J. (2005) Kinetics and thermodynamics of Sr and Mg interactions with calcite during growth: Deciphering compositional signatures and controls on shape modification. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 229, 006-PHYS.
- Dowdeswell, J. A.; Maslin, M. A.; Andrews, J. T.; McCave, I. N. (1995) Iceberg Production, Debris Rafting, and the Extent and Thickness of Heinrich Layers (H-1, H-2) in North-Atlantic Sediments. *Geology*, 23, 301-304.
- Duddy, I. R. (1980) Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, 30, 363-381.
- Dunham, R. J. (1962) Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Ham, W. E. (ed.), Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 108-121.
- Eglinton, G.; Bradshaw, S. A.; Rosell, A.; Sarthein, M.; Pflaumann, U.; Tiedemann, R. (1992) Molecular record of secular sea-surface temperature-changes on 100-year timescales for glacial Termination-I, Termination-II and Termination-IV. *Nature*, 356, 423-426.
- Faccenna, C.; Soligo, M.; Billi, A.; De Filippis, L.; Funiciello, R.; Rossetti, C.; Tuccimei, P. (2008) Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, Central Italy) Possible influence of climate and fault activity. *Global and Planetary Change*, 63, 299-308.
- Fairbanks, R. G. (1989) A 17,000-Year Glacio-Eustatic Sea-Level Record - Influence of Glacial Melting Rates on the Younger Dryas Event and Deep-Ocean Circulation. *Nature*, 342, 637-642.
- Fasano, G.; Franceschini, A. (1987) A multidimensional version of the Kolmogorov-Smirnov test. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 225, 155-170.
- Fernández Rubio, R.; Eraso, A.; Ortega Huertas, M.; Arana, R.; rojas, E. (1975) Estudio de la sima termal de Las Fumarolas (Montevives, Granada, España) *Ann. Spéleol.*, 30, 287-302.
- Finch, A. A.; Allison, N. (2007) Coordination of Sr and Mg in calcite and aragonite. *Mineralogical Magazine*, 71, 539-552.
- Finch, A. A.; Allison, N.; Steaggles, H.; Wood, C. V.; Mosselmans, J. F. W. (2010) Ba XAFS in Ba-rich standard minerals and the potential for determining Ba structural state in calcium carbonate. *Chemical Geology*, 270, 179-185.
- Folk, R. L. (1959) Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43, 1-38.
- Folk, R. L. (1962) Spectral subdivision of limestone types. In: W.E.; H. (ed.) Classification of Carbonate Rocks-A Symposium: American Association of Petroleum Geologists Memoir, 62-84.
- Fontes, J. C. Edmunds, W.M. (1989) The use of environmental isotope techniques in arid zone hydrology. A critical review. Technical documents in hidrology. UNESCO, 75pp.

- Fontes, J. C.; Gasse, F.; Callot, Y.; Plaziat, J. C.; Carbonell, P.; Dupeuble, P. A.; Kaczmarska, I. (1985) Fresh-Water to Marine-Like Environments from Holocene Lakes in Northern Sahara. *Nature*, 317, 608-610.
- Ford, D. C.; Williams, P. W. (1989) Karst Geomorphology and Hydrology. Chapman and Hall, London
- Fouke, B. W.; Farmer, J. D.; Des Marais, D. J.; Pratt, L.; Sturchio, N. C.; Burns, P. C.; Discipulo, M. K. (2000) Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, USA) *Journal of Sedimentary Research*, 70, 565-585.
- Frank, N.; Braum, M.; Hambach, U.; Mangini, A.; Wagner, G. (2000) Warm period growth of travertine during the last interglaciation in southern Germany. *Quaternary Research*, 54, 38-48.
- Freytet, P. (1973) Petrography and paleo-environment of continental carbonate deposits with particular reference to the upper cretaceous and lower Eocene of Languedoc (Southern France) *Sedimentary Geology*, 10, 25-60.
- Gallup, C. D.; Cheng, H.; Taylor, F. W.; Edwards, R. L. (2002) Direct determination of the timing of sea level change during termination II. *Science*, 295, 310-313.
- Gao, S.; Wedepohl, K. (1995) The negative eu anomaly in archean sedimentary-rocks - implications for decomposition, age and importance of their granitic sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 81-94.
- García-Sánchez, A.; Alvarez-Ayuso, E. (2002) Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters. *Minerals Engineering*, 15, 539-547.
- Garfield, E. (1987) The Research-and-Development Mission at Isi - Basic and Applied-Research, for Us and for You. Current Contents, 3-9.
- Gasse, F.; Fontes, J. C.; Plaziat, J. C.; Carbonel, P.; Kaczmarska, I.; Dedeckker, P.; Souliemarsche, I.; Callot, Y.; Dupeuble, P. A. (1987) Biological Remains, Geochemistry and Stable Isotopes for the Reconstruction of Environmental and Hydrological Changes in the Holocene Lakes from North Sahara. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 60, 1-46.
- Gastwirth, J. L.; Gel, Y. R.; Miao, W. W. (2009) The Impact of Levene's Test of Equality of Variances on Statistical Theory and Practice. *Statistical Science*, 24, 343-360.
- Genty, D.; Plagnes, V.; Causse, C.; Cattani, O.; Stievenard, M.; Falourd, S.; Blamart, D.; Ouahdi, R.; Van-Exter, S. (2002) Fossil water in large stalagmite voids as a tool for paleoprecipitation stable isotope composition reconstitution and paleotemperature calculation. *Chemical Geology*, 184, 83-95.
- Gibbard, P.; Van Kolschoten, T. (2004) The Pleistocene and Holocene Epochs. En Gradstein, F.; Ogg, J.; Smith, A. (eds.) A Geologic Time Scale 2004. Cambridge. 589 pp.
- Gibert, R. O.; Taberner, C.; Saez, A.; Giralt, S.; Alonso, R. N.; Edwards, R. L.; Pueyo, J. J. (2009) Igneous Origin of Co<sub>2</sub> in Ancient and Recent Hot-Spring Waters and Travertines from the Northern Argentinean Andes. *Journal of Sedimentary Research*, 79, 554-567.
- Godelitsas, A.; Astilleros, J. M.; Hallam, K.; Wright, K.; Tomaschek, F.; Putnis, A. (2007) Interaction of calcite with Cr(III) and evidence for direct inorganic formation of vaterite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, A333-A333.
- Gómez-Pugnaire, M. T.; Torres-Ruiz, J.; Martínez Martínez, J. M. (1981) Escapolita en rocas de las series Permo-Triásicas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas) Origen. Bol. Soc. Esp. Min., IV, 37-46
- Grasby, S. E.; van Everdingen, R. O.; Bednarski, J.; Lepitzki, D. A. W. (2003) Travertine mounds of the Cave and Basin National Historic Site, Banff National Park. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40, 1501-1513.
- Grootes, P. M.; Stuiver, M. (1997) Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with 10(-3)- to 10(5)-year time resolution. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 102, 26455-26470.

- Grootes, P. M.; Stuiver, M.; White, J. W. C.; Johnsen, S.; Jouzel, J. (1993) Comparison of oxygen-isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores. *Nature*, 366, 552-554.
- Gubler, Y.; Bertrand, J. P.; Mattavelli, L.; Rizzini, A.; Passega, R.; George V. Chilingar, H. J. B. a. R. W. F. (1967) Chapter 3 Petrology and Petrography of Carbonate Rocks. *Developments in Sedimentology*. 51-86.
- Gültekin, A. H.; Örgün, Y.; Suner, F. (2003) Geology, mineralogy and fluid inclusion data of the Kizilcaören fluorite-barite-REE deposit, Eskisehir, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21, 365-376.
- Hallstadius L. (1984) "A method for electrodeposition of actinides". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* , 223, 266-267.
- Harmon, R. S.; Thompson, P.; Schwarcz, H. P.; Ford, D. C. (1975) Uranium-series dating of speleothems. *Bulletin of the National Speleological Society*, 37, 21-33
- Heaton, T. H. E.; Holmes, J. A.; Bridgwater, N. D. (1995) Carbon and oxygen isotope variations among lacustrine ostracods: Implications for palaeoclimatic studies. *Holocene*, 5, 428-434.
- Heijnis, H. (1995) Uranium/Thorium Dating of Late Pleistocene Peat Deposits in N.W. Europe (The Netherlands: Rijksuniversiteit Groningen)
- Hennig, G. J.; Grün, R.; Brunnacker, K. (1983) Speleothems, travertines, and paleoclimates. *Quaternary Research*, 20, 1-29
- Hoaglin, D. C.; Welsch, R. E. (1978) Hat matrix in regression and ANOVA. *American Statistician*, 32, 17-22.
- Hoareau, G.; Monnin, C.; Odonne, F. (2010) A study of celestine equilibrium in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater data base. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3925-3937.
- Holmes, J. A.; StreetPerrott, F. A.; Allen, M. J.; Fothergill, P. A.; Harkness, D. D.; Kroon, D.; Perrott, R. A. (1997) Holocene palaeolimnology of Kajamarum Oasis, Northern Nigeria: An isotopic study of ostracodes, bulk carbonate and organic carbon. *Journal of the Geological Society*, 154, 311-319.
- Indermuhle, A.; Monnin, E.; Stauffer, B.; Stocker, T. F.; Wahlen, M. (2000) Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 27, 735-738.
- Irion, G.; Müller, G. (1968) Mineralogy, petrology and chemical composition of some calcareous tufa from the Schwäbische Alb, Germany. In: Müller, G.; Freidman.; G. M. (eds.) *Carbonate sedimentology in Central Europe*. New York: Springer, 157-171.
- Isarin, R. F. B.; Renssen, H. (1999) Reconstructing and modelling Late Weichselian climates: the Younger Dryas in Europe as a case study. *Earth-Science Reviews*, 48, 1-38.
- Isarin, R. F. B.; Renssen, H.; Koster, E. A. (1997) Surface wind climate during the Younger Dryas in Europe as inferred from aeolian records and model simulations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 134, 127-148.
- Ishigami, T.; Suzuki, R. (1977) Factors affecting the crystalline form of calcareous sinters. *Geochem Tokyo*, 11, 9-13.
- Ivy-Ochs, S.; Kerschner, H.; Kubik, P. W.; Schluchter, C. (2006) Glacier response in the European Alps to Heinrich Event 1 cooling: the Gschnitz stadial. *Journal of Quaternary Science*, 21, 115-130.
- Jabaloy, A.; Galindo-Zaldívar, J.; González-Lodeiro, F. (1993) The Alpujarride-Nevado-Fibábride extensional shear zone, Betic Cordillera, SE Spain. *Journal of Structural Geology*, 15, 555-569.
- Jakobsson, M.; Björck, S.; Alm, G.; Andrén, T.; Lindeberg, G.; Svensson, N.-O. (2007) Reconstructing the Younger Dryas ice dammed lake in the Baltic Basin: Bathymetry, area and volume. *Global and Planetary Change*, 57, 355-370.
- Johnsen, S. J.; Clausen, H. B.; Dansgaard, W.; Gundestrup, N. S.; Hammer, C. U.; Andersen, U.; Andersen, K.K.; Hvidberg, C.S.; Dahl-Jensen, D. Steffensen, J.P.; Shoji, H.; Sveinbjörnsdóttir, A.E.; White, J.W.C.; Jouzel, J.; Fisher, D. (1997) The  $\delta^{18}\text{O}$  record along the Greenland ice Core



- project deep ice core and the problem of possible Eemian climatic instability. *Journal of Geophysical Research*, 102, 26397-26410.
- Jones, B.; Renaut, R. W. (2008) Cyclic development of large, complex, calcite dendrite crystals in the Clinton travertine, Interior British Columbia, Canada. *Sedimentary Geology*, 203, 17-35.
- Jones, R. L.; O'Brien, C. E.; Coope, G. R. (2004) Palaeoenvironmental reconstruction of the Younger Dryas in Jersey, UK Channel Islands, based on plant and insect fossils. *Proceedings of the Geologists' Association*, 115, 43-53.
- Jouzel, J.; Community members EPICA (2004) EPICA Dome C Ice Cores Deuterium Data. IGBP PAGES/World Data Center for Paleoclimatology Data Contribution Series # 2004-038. NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA.
- Kageyama, M.; Nebout, N. C.; Sepulchre, P.; Peyron, O.; Krinner, G.; Ramstein, G.; Cazet, J.-P. (2005) The Last Glacial Maximum and Heinrich Event 1 in terms of climate and vegetation around the Alboran Sea: a preliminary model-data comparison. *Comptes Rendus Geosciences*, 337, 983-992.
- Keigwin, L. D.; Lehman, S. J. (1994) Deep Circulation Change Linked to Heinrich Event-1 and Younger Dryas in a Middepth North-Atlantic Core. *Paleoceanography*, 9, 185-194.
- Keyes, T. K.; Levy, M. S. (1997) Analysis of Levene's test under design imbalance. *Journal of Educational and Behavioral Statistics*, 22, 227-236.
- Kiefer, T.; Kienast, M. (2005) Patterns of deglacial warming in the Pacific Ocean: a review with emphasis on the time interval of Heinrich event 1. *Quaternary Science Reviews*, 24, 1063-1081.
- Kim, S.T. O'Neil, J.R. (1987) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3461-3475.
- Kitano, Y. (1963) Geochemistry of calcareous deposits found in hot springs. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 11, 68-100.
- Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1974) X-Ray diffraction procedures. J. Willey, 2nd edition, New York, 966pp.
- Knies, J.; Vogt, C.; Matthiessen, J.; Nam, S.-I.; Ottesen, D.; Rise, L.; Bargel, T.; Eilertsen, R. S. (2007) Re-advance of the Fennoscandian Ice Sheet during Heinrich Event 1. *Marine Geology*, 240, 1-18.
- Krane, K.S. (1988) "Introductory Nuclear Physics". John Wiley y Sons
- Lagerklint, I. M.; Wright, J. D. (1999) Late glacial warming prior to Heinrich event 1: The influence of ice rafting and large ice sheets on the timing of initial warming. *Geology*, 27, 1099-1102.
- Lang C.; Leuenberger. M.; Schwander.; J.; Johnsen. S. (1999) 16 °C rapid temperature variation in central Greenland 70,000 years ago, *Science*, 286, 934-937
- Lauritzen, S.E. (1993) Natural Environmental Change in Karst: The Quaternary Record. En Williams, P. W. (ed.) Karst Terrains, Environmental Changes, Human Impact, Catena Verlag, Cremlingen, Germany. 21-40
- Lavrushin, V. Y.; Kuleshov, V. N.; Kikvadze, O. E. (2006) Travertines of the northern Caucasus. *Lithology and Mineral Resources*, 41, 137-164.
- Lee, S.; Kim, Y.; Chae, B.; Koh, D.; Kim, K. (2004) The geochemical implication of a variable Eu anomaly in a fractured gneiss core: application for understanding Am behavior in the geological environment. *Applied Geochemistry*, 1711-1725.
- Lekens, W. A. H.; Sejrup, H. P.; Hafliðason, H.; Petersen, G. O.; Hjelstuen, B.; Knorr, G. (2005) Laminated sediments preceding heinrich event 1 in the Northern North Sea and Southern Norwegian Sea: Origin, processes and regional linkage. *Marine Geology*, 216, 27-50.
- Levresse, G.; Gonzalez-Partida, E.; Tritlla, J.; Camprubí, A.; Cienfuegos-Alvarado, E.; Morales-Puente, P. (2003) Fluid characteristics of the world-class, carbonate-hosted Las Cuevas fluorite deposit (San Luis Potosí, Mexico) *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 537-543.

- Lilliefors, H. W.. (1967) On Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *Journal of the American Statistical Association*, 62, 399-y.
- Lister, G. S. (1988a) A 15,000-Year Isotopic Record from Lake Zurich of Deglaciation and Climatic Change in Switzerland. *Quaternary Research*, 29, 129-141.
- Lister, G. S. (1988b) Stable Isotopes from lacustrine ostracoda as tracers for continental palaeoenvironments. In: De Deckker, P.; Colin, J. P.; Peypuquet, J.P. (Eds.), *Ostracoda in the Earth sciences*. Elsevier, 201-218pp.
- Lister, G. S.; Kelts, K.; Zao, C. K.; Yu, J. Q.; Niessen, F. (1991) Lake Qinghai, China - Closed-Basin Lake Levels and the Oxygen Isotope Record for Ostracoda since the Latest Pleistocene. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 84, 141-162.
- Loisy, C.; Verrecchia, E. P.; Dufour, P. (1999) Microbial origin for pedogenic micrite associated with a carbonate paleosol (Champagne, France) *Sedimentary Geology*, 126, 193-204.
- Lombardo, M.; Calderoni, G.; D'Alessandro, L.; Miccadei, E. (2001) The travertine deposits of the upper Pescara valley (Central Abruzzi, Italy) A clue for the reconstruction of the late Quaternary palaeoenvironmental evolution of the area. *Global Change and Protected Areas*, 9, 459-464.
- Longinelli, A. and Selmo, E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, 270, 75-88.
- Lotter, A. F.; Birks, H. J. B.; Eicher, U.; Hofmann, W.; Schwander, J.; Wick, L. (2000) Younger Dryas and Allerød summer temperatures at Gerzensee (Switzerland) inferred from fossil pollen and cladoceran assemblages. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 159, 349-361.
- Ludwig, K. R.; Paces, J. B. (2002) Uranium-series dating of pedogenic silica and carbonate, Crater Flat, Nevada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 487-506.
- Macrae, N.; Nesbitt, H.; Kronberg, B. (1992) Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 585-591.
- Malesani, P.; Vannucchi, S. (1975) Precipitazione di calcite o di aragonite dalle acque termominerali in relazione alla genesi e all'evoluzione dei travertini. *Atti R. Accad. Ital.*, 58, 761-776.
- Marascuilo y McSweeney, M. (1967) Nonparametric post hoc comparisons for trend. *Psychological Bulletin*, 67, 401-y.
- Marascuilo, L. A.; Levin, J. R. (1970) Appropriate post hoc comparisons for interaction and nested hypotheses in analysis of variance designs - elimination of type IV errors. *American Educational Research Journal*, 7, 397-421.
- Marchal, O.; Stocker, T. F.; Muscheler, R. (2001) Atmospheric radiocarbon during the Younger Dryas: production, ventilation, or both? *Earth and Planetary Science Letters*, 185, 383-395.
- Marion, G. M.; Introne, D. S.; Van Cleve, K. (1991) The stable isotope geochemistry of CaCO<sub>3</sub> on the Tanana River floodplain of interior Alaska, U.S.A.: Composition and mechanisms of formation. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 86, 97-110.
- Martín Pozas, J. M. (1968) Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 194 pp.
- Martín Sánchez, A.; Vera Tomé, F. (1992) "Optimal parameters for the electrodeposition of uranium". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 164, 23-28.
- Martín Sánchez, A.; Vera Tomé, F.; Díaz Bejarano, J.; Jurado Vargas, M. (1992) A rapid method for determination of the isotopic composition of uranium samples by alpha spectrometry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A 313, 219-26.
- Martin, J.; Ortega-Huertas, M.; Torres-Ruiz, J. (1984) Genesis and evolution of strontium deposits of the granada basin (Southeastern Spain) Evidence of diagenetic replacement of a stromatolite belt. *Sedimentary Geology*, 39, 281-298.

- Martínez-Ruiz, F.; Ortega-Huertas, M.; Palomo, I. (1999) Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain) implications for trace-element remobilization. *Terra Nova*, 290-296.
- Martrat, B.; Grimalt, J.O.; López-Martínez, C.; Cacho, I.; Sierro, F.J.; Flores, J.A.; Zahn, R.; Canals, M.; Curtis, J.H.; Hodell, D.A. (2004) Abrupt temperature changes in the Western Mediterranean over the past 250,000 years. *Science*, 306, 1762–1765.
- Mazzucchelli, M.; Rivalenti, G.; Vannucci, R.; Bottazzi, P.; Ottolini, L.; Hofmann, A.; Parenti, M. (1992) Primary positive Eu anomaly in clinopyroxenes of low-crust gabbroic rocks. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2363-2370.
- McCabe, M.; Knight, J.; McCarron, S. (1998) Evidence for Heinrich event 1 in the British Isles. *Journal of Quaternary Science*, 13, 549-568.
- McCrea, J.M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chem. Phys.*, 18: 849-857.
- McLennan, S. M. (1989) Rare-earth elements in sedimentary-rocks - influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 21, 169-200.
- Millán, M. M.; Estrela, M. J.; Miro, J. (2005a) Rainfall components: Variability and spatial distribution in a Mediterranean area (Valencia region) *Journal of Climate*, 18, 2682-2705.
- Millán, M. M.; Estrela, M. J.; Sanz, M. J.; Mantilla, E.; Martín, M.; Pastor, F.; Salvador, R.; Vallejo, R.; Alonso, L.; Gangoiti, G.; Ilardia, J. L.; Navazo, M.; Albizuri, A.; Artinano, B.; Ciccioli, P.; Kallos, G.; Carvalho, R. A.; Andres, D.; Hoff, A.; Werhahn, J.; Seufert, G.; Versino, B. (2005b) Climatic feedbacks and desertification: The Mediterranean model. *Journal of Climate*, 18, 684-701.
- Mokhtari Fard, A.; Ringberg, B. (2001) Sedimentological evidence of a meandering Younger Dryas subglacial conduit: Horn, SE central Sweden. *Global and Planetary Change*, 28, 255-265.
- Morigi, C.; Capotondi, L.; Giglio, F.; Langone, L.; Brilli, M.; Turi, B.; Ravaioli, M. (2003) A possible record of the Younger Dryas event in deep-sea sediments of the Southern Ocean (Pacific sector) *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology Antarctic Cenozoic palaeoenvironments: geologic record and models*, 198, 265-278.
- Morrill C.; R. Jacobsen, (2005) How widespread were climate anomalies 8200 years ago?, *Geophysical Research Letters*, 32, L19701
- Nesbitt, H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare-earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206-210.
- Niu, Y.; O'Hara, M. (2009) MORB mantle hosts the missing Eu (Sr, Nb, Ta and Ti) in the continental crust: New perspectives on crustal growth, crust-mantle differentiation and chemical structure of oceanic upper mantle. *Lithos*, 1-17.
- Oh-Hama, T. (1982) [Photosynthetic carbon assimilation in C3- and C4-plants--tracer experiments using <sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C, <sup>13</sup>C and <sup>18</sup>O]. *Radioisotopes*, 31, 480-489.
- Ohr, M.; Halliday, A. N.; Peacor, D. R. (1994) Mobility and fractionation of rare-earth elements in argillaceous sediments - implications for dating diagenesis and low-grade metamorphism. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 58, 289-312.
- Ortega Huertas, M. (1973) Estudio mineralógico del yacimiento de estroncio de Montevives (Granada) Tesis de Licenciatura, Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Univ. De Granada, 202 pp.
- Ortega Huertas, M.; Arana, R.; Rodríguez Gallego, M. (1973) Minerales de la arcilla en el yacimiento de Montavives (Granada) *Estud. Geol.*, 29, 451-455.
- Ortega Huertas, M.; Arana, R.; Rodríguez Gallego, M. (1974) Observaciones mineralógicas y geoquímicas sobre el yacimiento de estroncio de Montevives (Granada) *Cuad. Geol. Univ de Granada*. 5, 5-19
- Ortiz, J. E.; Torres, T.; Delgado, A.; Reyes, E.; Llamas, J. F.; Soler, V.; Raya, J. (2006) Pleistocene paleoenvironmental evolution at continental middle latitude inferred from carbon and oxygen stable isotope analysis of ostracodes from the Guadix-Baza Basin (Granada, SE Spain) *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 240, 536-561.

- Oviatt, C. G.; Miller, D. M.; McGeehin, J. P.; Zachary, C.; Mahan, S. (2005) The Younger Dryas phase of Great Salt Lake, Utah, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219, 263-284.
- Palenzuela, J.; Ferrol, N.; Boller, T.; Azcon-Aguilar, C.; Oehl, F. (2008) *Otospora bareai*, a new fungal species in the Glomeromycetes from a dolomitic shrub land in Sierra de Baza National Park (Granada, Spain) *Mycologia*, 100, 296-305.
- Parra-Frutos, I. (2009) The behaviour of the modified Levene's test when data are not normally distributed. *Computational Statistics*, 24, 671-693.
- Pedley, M. (2009) Tufas and travertines of the Mediterranean region: a testing ground for freshwater carbonate concepts and developments. *Sedimentology*, 56, 221-246.
- Penaud, A.; Eynaud, F.; Turon, J. L.; Blamart, D.; Rossignol, L.; Marret, F.; Lopez-Martinez, C.; Grimalt, J. O.; Malaizé, B.; Charlier, K. (2010) Contrasting paleoceanographic conditions off Morocco during Heinrich events (1 and 2) and the Last Glacial Maximum. *Quaternary Science Reviews. Special Theme: Arctic Palaeoclimate Synthesis* (PP. 1674-1790) 29, 1923-1939.
- Pentecost, A. (1993) British travertines: a review. *Proc. Geol. Ass.*, 104, 23-39.
- Pentecost, A. (1995) Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing waters of Italy. *Journal of Hydrology*, 167, 263-278.
- Pentecost, A. (2005) *Travertine*. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers Group
- Prado, A. J.; Aracil, A.; Pérez del Villar, L. (2010 a) Modelización mediante técnicas geoestadísticas de la formación de travertinos asociada al Sistema Termal de Alicún de las Torres a partir de datos de tomografía eléctrica y porosidad. *Informes técnicos CIEMAT*. 1211, 79pp.
- Prado, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Pérez del Villar, L. (2010 b) Modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica del Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada) Hidroquímica Isotópica y gases en aguas. *Informes técnicos CIEMAT*. 1212, 147pp.
- Rahmstorf S. (2003) Timing of abrupt climate change, *Geophysical Research Letters*, 30, 10, 17
- Raitzsch, M.; Duenas-Bohorquez, A.; Reichart, G. J.; de Nooijer, L. J.; Bickert, T. (2010) Incorporation of Mg and Sr in calcite of cultured benthic foraminifera: impact of calcium concentration and associated calcite saturation state. *Biogeosciences*, 7, 869-881.
- Rard, J.A. (1985) Chemistry and Thermodynamics of Europium and Some of its Simpler Inorganic Compounds and Aqueous Species. *Chemical Reviews*, 85, 555-582.
- Rasmussen, S. O.; Andersen, K. K.; Svensson, A. M.; Steffensen, J. P.; Vinther, B. M.; Clausen, H. B.; Siggaard-Andersen, M. L.; Johnsen, S. J.; Larsen, L. B.; Dahl-Jensen, D.; Bigler, M.; Rothlisberger, R.; Fischer, H.; Goto-Azuma, K.; Hansson, M. E.; Ruth, U. (2006) A new Greenland ice core chronology for the last glacial termination. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111.
- Renssen, H.; Isarin, R. F. B.; Jacob, D.; Podzun, R.; Vandenberghe, J. (2001) Simulation of the Younger Dryas climate in Europe using a regional climate model nested in an AGCM: preliminary results. *Global and Planetary Change*, 30, 41-57.
- Reyes, E.; Pérez del Villar, L.; Delgado, A.; Cortecchi, G.; Núñez, R.; Pelayo, M.; Cózar, J. (1998) Carbonation processes at the El Berrocal analogue granitic system (Spain) mineralogical and isotopic study. *Chemical Geology*, 150, 293-315.
- Risebrobakken, B.; Balbon, E.; Dokken, T.; Jansen, E.; Kissel, C.; Labeyrie, L.; Richter, T.; Senneset, L. (2006) The penultimate deglaciation: High-resolution paleoceanographic evidence from a north-south transect along the eastern Nordic Seas. *Earth and Planetary Science Letters*, 241, 505-516.
- Robin, G. C. B. (1972a) Chapter 1 Petrography of Carbonate Grains 1: Skeletal Structures. *Developments in Sedimentology*: Elsevier, 1-76.
- Robin, G. C. B. (1972b) Chapter 2 Petrography of Carbonate Grains 2: Ooids, Pisolites, Peloids and Other Micritic Fabrics. *Developments in Sedimentology*: Elsevier, 77-91.

- Rodger, R. S. (1975) Number of non-zero, post hoc contrasts from anova and error-rate .1. *British Journal of Mathematical y Statistical Psychology*, 28, 71-78.
- Rohling E.; Pälke H. (2005) Centennial-scale climate cooling with a sudden cold event around 8,200 years ago, *Nature*, 434, 975-979
- Romanek, C. S.; Grossman, E.L.; Morse, J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 419-430.
- Rouanet, H.; Lepine, D. (1970) Comparison between treatments in a repeated-measurement design - ANOVA and multivariate methods. *British Journal of Mathematical and Statistical Psychology*, 23, 147-y.
- Rozanski, K.; Araguas-Araguas L.; Gonfiatini, R. (1993) Isotopic patterns in modern global precipitation. In: P.K. Smart, K.C. Lohmann, J. Mckenzie and S. Savin, Editors, *Climate Change in Continental Isotopic Records*, American Geophysical Union Geophysical Monograph, 78, 1-36.
- Sachs J.; Anderson, F. (2005) Increased productivity in the subantarctic ocean during Heinrich events, *Nature*, 434, 1118-1121
- Sanz de Galdeano, C.; Ortega Huertas, M.; Arana, R. (1976) Nuevo yacimiento de celestina en la depresión de Granada. Estudio geológico y mineralógico. *Estud. Geol.*, 32, 435-442
- Sanz-Montero, M. E.; Rodríguez-Aranda, J. P.; García del Cura, M. A. (2009) Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites: Examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain. *Sedimentary Geology*, 222, 138-148.
- Savelli, C.; Wedepohl, K. H. (1969) Geochemische Untersuchungen an sintertalken (Travertinen) Contr. Min. Petrol., 21, 238-256.
- Schultz, B. B. (1985) Levene test for relative variation. *Systematic Zoology*, 34, 449-456.
- Schulz, H.; Ulrich.; R.; Erlenkeuser. H. (1998) Correlation between Arabian Sea and Greenland climate oscillations of the past 110,000 years, *Nature*, 393, 54-57
- Schulz, L.G. (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for Pierce shale. U.S. Geol. Survey. Prof. Pap. 391-C, 1-31.
- Schulz, M.; Berger,W.H.B.; Sarnthein, M. (1999) Amplitude variations of 1470-year climate oscillations during the last 100,000 years linked to fluctuations of continental ice mass, *Geophysical Research Letters*, 26, 22, 3385-3388
- Schwander, J.; Eicher, U.; Ammann, B. (2000) Oxygen isotopes of lake marl at Gerzensee and Leysin (Switzerland), covering the Younger Dryas and two minor oscillations, and their correlation to the GRIP ice core. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 159, 203-214.
- Schwarcz, H. P. (1980) "Absolute age determination of archaeological sites by uranium series dating of travertines". *Archaeometry*, 22, 1-16.
- Shackleton, N.J.; Opdyke, N.D. (1973) Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105 and 106 year scale. *Quaternary Research*, 3, 39- 55.
- Sharp, Z. (2007) Principles of stable isotope geochemistry. New Jersey. Pearson Prentice Hall. 334pp.
- Shaw, R. G.; Mitchellolds, T. (1993) ANOVA for unbalanced data - an overview. *Ecology*, 74, 1638-1645.
- Singer F.; Avery, D. (2007) "Unstoppable global warming", ed. Rowman and Littlefield
- Sowers, T.; Bender, M. (1995) Climate Records Covering the Last Deglaciation. *Science*, 269, 210-214.
- Spötl, C.; Mangini, A. (2002) Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores. *Earth and planetary Science Letters*, 203, 507-518

- Stager, J. C.; Mayewski, P. A.; Meeker, L. D. (2002) Cooling cycles, Heinrich event 1, and the desiccation of Lake Victoria. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 183, 169-178.
- Starkel, L. (2003) Younger Dryas-Preboreal transition documented in the fluvial environment of Polish rivers. *Global and Planetary Change*, 35, 157-167.
- Stuiver, M.; Grootes, P. M.; Braziunas, T. F. (1995) The GISP2 delta O-18 climate record of the past 16,500 years and the role of the sun, ocean, and volcanoes. *Quaternary Research*, 44, 341-354.
- Stuiver, M.; Reimer, P. J.; Bard, E.; Beck, J. W.; Burr, G. S.; Hughen, K. A.; Kromer, B.; McCormac, G.; Van der Plicht, J.; Spurk, M. (1998) INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal AP. *Radiocarbon*, 40, 1041-1083.
- Sturchio, N. C. (1990) Radium Isotopes, Alkaline-Earth Diagenesis, and Age-Determination of Travertine from Mammoth Hot-Springs, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*, 5, 631-640.
- Tang, Y.; Elzinga, E. J.; Jae Lee, Y.; Reeder, R. J. (2007) Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1480-1493.
- Terry, R.D.; Chillingar, G.V. (1955) Summary of "Concerning some additional aids in studying formations" by M.S. Shvetsov. *J. Sediment. Petrol.*, 25, 229-234.
- Torres, T.; Llamas, J. F.; Canoira, L.; Garcia-Alonso, P.; Garcia-Cortes, A.; Mansilla, H. (1997) Amino acid chronology of the lower Pleistocene deposits of Venta Micena (Orce, Granada, Andalucia, Spain) *Organic Geochemistry*, 26, 85-97.
- Torres-Ruiz, J. (2006) Geochemical constraints on the genesis of the Marquesado iron ore deposits, Betic Cordillera, Spain: REE, C, O, and Sr isotope data. *Economic Geology*, 667-677.
- Treble, P. C.; Schmitt, A. K.; Edwards, R. L.; McKeegan, K. D.; Harrison, T. M.; Grove, M.; Cheng, H.; Wang, Y. J. (2007) High resolution Secondary Ionisation Mass Spectrometry (SIMS) [delta] 18O analyses of Hulu Cave speleothem at the time of Heinrich Event 1. *Chemical Geology*, 238, 197-212.
- Turi, B. (1986) Stable isotope geochemistry of travertines, in: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 2, The terrestrial environment ( B, P. Fritz and J. Ch. Fontes, eds.) Elsevier, 207-238.
- Tzedakis, P. C.; Frogley, M. R.; Heaton, T. H. E. (2003) Last Interglacial conditions insouthern Europe: evidence from Ioannina, northwest Greece. *Global and Planetary Change*, 36, 157-170
- Uriarte, A. (2004) Historia del clima de la Tierra. Vitoria-Gasteiz.
- Uysal, I. T.; Feng, Y.; Zhao, J. X.; Altunel, E.; Weatherley, D.; Karabacak, V.; Cengiz, O.; Golding, S. D.; Lawrence, M. G.; Collerson, K. D. (2007) U-series dating and geochemical tracing of late Quaternary travertine in co-seismic fissures. *Earth and Planetary Science Letters*, 257, 450-462.
- Uysal, I. T.; Feng, Y. X.; Zhao, J. X.; Isik, V.; Nuriel, P.; Golding, S. D. (2009) Hydrothermal CO<sub>2</sub> degassing in seismically active zones during the late Quaternary. *Chemical Geology*, 265, 442-454.
- Vacco, D. A.; Clark, P. U.; Mix, A. C.; Cheng, H.; Edwards, R. L. (2005) A speleothem record of Younger Dryas cooling, Klamath Mountains, Oregon, USA. *Quaternary Research*, 64, 249-256.
- Valero-Garcés, B.; Gonzalez-Samperiz, P.; Delgado-Huertas, A.; Navas, A.; Machin, J.; Kelts, K. (2000) Lateglacial and Late Holocene environmental and vegetational change in Salada Mediana, central Ebro Basin, Spain. *Quaternary International*, 29-46.
- Valero-Garcés, B.; Gonzalez-Samperiz, P.; Navas, A.; Machin, J.; Mata, P.; Delgado-Huertas, A.; Bao, R.; Moreno, A.; Carrion, J.; Schwalb, A.; Gonzalez-Barrios, A. (2006) Human impact since medieval times and recent ecological restorationin a Mediterranean Lake: the Laguna Zonar, southern Spain. *Journal of Paleolimnology*, 441-465.
- Veizer, J.; Ala, D.; Azmy, K.; Bruckschen, P.; Buhl, D.; Bruhn, F.; Carden, G.A.F.; Diener, A.; Ebner, S.; Godderis, Y.; Jasper, T.; Korte, C.; Pawellek, F.; Podlaha, O. and Strauss, H. (1999) "87Sr/86Sr, δ13C and δ18O evolution of Phanerozoic seawater". *Chemical Geology*, 161, 59-88

- Viles, H. A.; Taylor, M. P.; Nicoll, K.; Neumann, S. (2007) Facies evidence of hydroclimatic regime shifts in tufa depositional sequences from the and Naukluft Mountains, Namibia. *Sedimentary Geology*, 195, 39-53.
- Waelbroeck, C.; Duplessy, J. C.; Michel, E.; Labeyrie, L.; Paillard, D.; Duprat, J. (2001) The timing of the last deglaciation in North Atlantic climate records. *Nature*, 412, 724-727.
- Wang, X. F.; Auler, A. S.; Edwards, R. L.; Cheng, H.; Cristalli, P. S.; Smart, P. L.; Richards, D. A.; Shen, C. C. (2004) Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature*, 432, 740-743.
- Winograd, I. J.; Landwehr, J. M.; Ludwig, K. R.; Coplen, T. B.; Riggs, A. C. (1997) Duration and structure of the past four interglaciations. *Quaternary Research*, 48, 141-154.
- Zachara, J. M.; Cowan, C. E.; Resch, C. T. (1991) SORPTION OF DIVALENT METALS ON CALCITE. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 55, 1549-1562.
- Zentmyer, R.; Myrow, P. M.; Newell, D. L. (2008) Travertine deposits from along the South Tibetan Fault System near Nyalam, Tibet. *Geological Magazine*, 145, 753-765.
- Zhang, A.; Hsu, W. (2009) Petrography, mineralogy, and trace element geochemistry of lunar meteorite Dhofar 1180. *Meteoritics and Planetary Science*, 1265-1286.
- Zhou, H.; Zhao, J.; Feng, Y.; Gagan, M. K.; Zhou, G.; Yan, J. (2008) Distinct climate change synchronous with Heinrich event one, recorded by stable oxygen and carbon isotopic compositions in stalagmites from China. *Quaternary Research*, 69, 306-315.

**6. EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS**  
**TORRES COMO ANÁLOGO NATURAL DE**  
**ESCAPE: IMPLICACIONES COMO**  
**SUMIDERO DE C Y CO<sub>2</sub>**





## **ÍNDICE CAPÍTULO 6**

<b><u>6. 1. INTRODUCCIÓN</u></b> .....	379
<b><u>6. 2. EL ANÁLOGO NATURAL DE ALICÚN DE LAS TORRES</u></b> .....	383
<b><u>6. 3. EL CICLO DEL C EN EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS TORRES: IMPLICACIONES COMO SUMIDERO DE C Y DE CO<sub>2</sub></u></b> .....	385
<b><u>6. 4. COMPARACIÓN CON OTROS ANÁLOGOS NATURALES DE ESCAPE DE CO<sub>2</sub></u></b> ...	391
<b><u>6. 5. METODOLOGÍA GENERAL APLICABLE AL ESTUDIO DE ESCAPES DE CO<sub>2</sub> A PARTIR DE UN AGP</u></b> .....	397
<b><u>6. 4. REFERENCIAS</u></b> .....	402



## 6. EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS TORRES COMO ANÁLOGO NATURAL DE ESCAPE DE CO<sub>2</sub>: IMPLICACIONES COMO SUMIDERO DE C, CO<sub>2</sub> Y METODOLÓGICAS

### 6. 1. INTRODUCCIÓN

Como ya se comentó en el capítulo 1, dedicado al contexto general del estudio, el AGP de CO<sub>2</sub> en un acuífero salino profundo puede considerarse como una de las opciones más plausibles para reducir las emisiones de este gas a la atmósfera y mitigar así los efectos del calentamiento global. Igualmente se justificó que, aunque puede obtenerse información valiosa sobre los procesos geoquímicos involucrados en un almacenamiento de este tipo, a corto y medio plazo, mediante modelización geoquímica y ensayos en laboratorio, la única fuente de información que aporta datos sobre dichos procesos a largo plazo son los AANN de almacenamiento de CO<sub>2</sub> y, en su caso, de escape. En consecuencia, los AANN de un AGP de CO<sub>2</sub>, que por excelencia son los yacimientos naturales de este gas, y los AANN de escape, que son fundamentalmente los sistemas, termales o no, en los que el CO<sub>2</sub> escapa hacia la superficie (Auqué et al., 2009; Annunziatellis et al., 2008; Beaubien et al., 2005; Gaus et al., 2005; Haszeldine et al., 2005; Orlic et al., 2005; Quattrocchi et al., 2009; Stevens, 2005; Summers et al., 2005) se han considerado como herramientas de gran utilidad para obtener información sobre los procesos de interacción agua/roca que pueden esperarse, tanto a corta como a larga distancia de la inyección del CO<sub>2</sub>, respectivamente. Así, los AANN de escape pueden aportar datos de interés sobre los aspectos relacionados directamente con la salud, seguridad y evaluación del riesgo medioambiental de un AGP de CO<sub>2</sub>, ya que aportan pruebas sobre la seguridad del almacenamiento a largo plazo y, consecuentemente, ayudan a prever las consecuencias que pueden originar los escenarios de escape de CO<sub>2</sub>.

Por todo ello, se ha considerado resumir aquí los principales procesos identificados tanto en el Sistema Termal de Alicún de las Torres como en los diferentes AANN de escape estudiados en el ámbito de los proyectos internacionales sintetizados en el capítulo I (Fig. 6. 1), concretamente en el apartado de antecedentes. En dicha figura se destacan las principales formas de escape que pueden tener lugar en un acuífero salino profundo tras la inyección del CO<sub>2</sub>, y que son las **naturales** y las debidas a la actividad **antropogénica**.

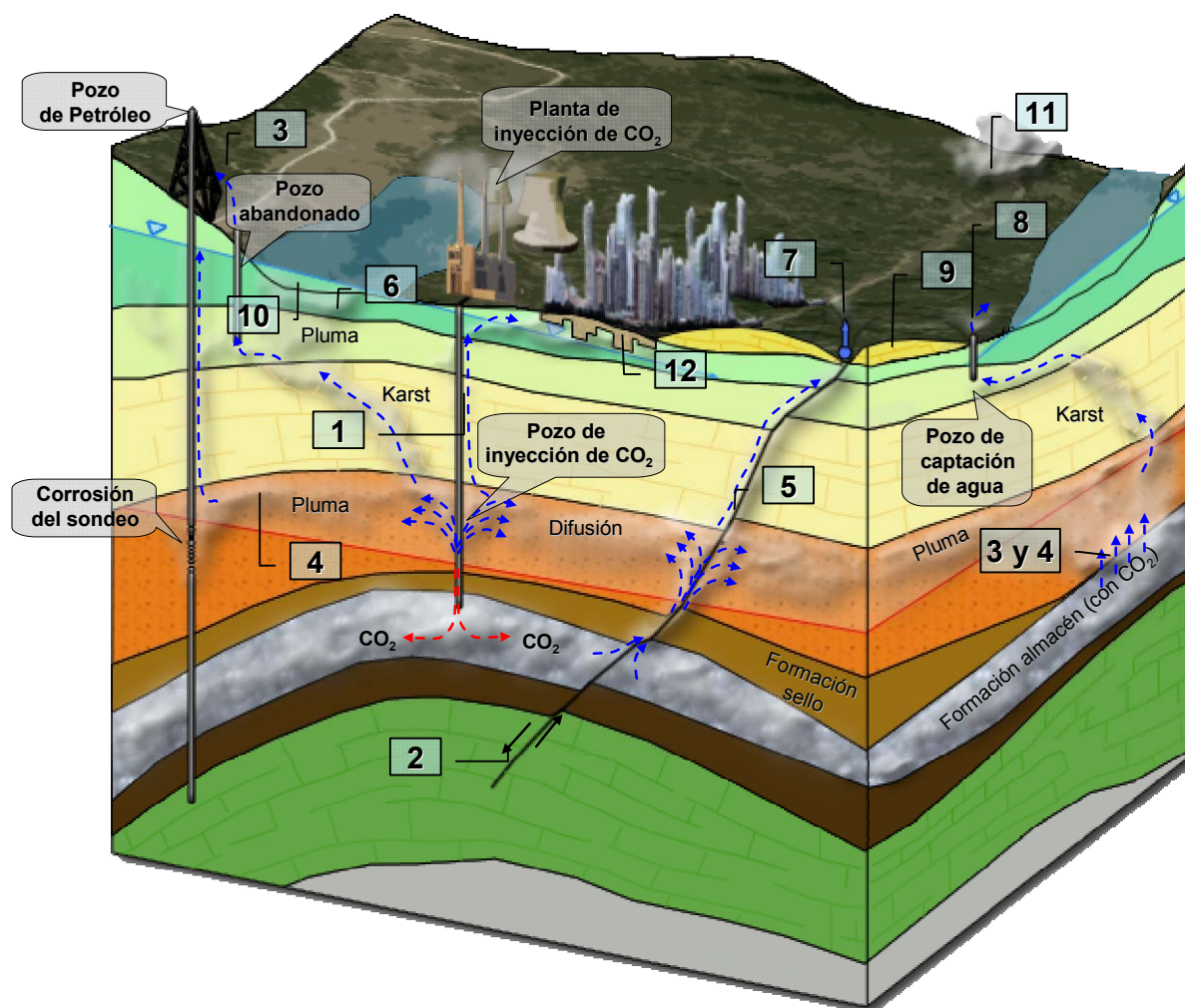
Las principales formas de escape natural del CO<sub>2</sub> son las que tienen lugar inmediatamente después de la inyección del gas en la formación almacén. Así, el CO<sub>2</sub> inyectado desplazaría, en mayor o menor medida, al fluido existente en la formación almacén, en función de la viscosidad y densidad del CO<sub>2</sub> supercrítico (Ruiz., et al., 2007; Prado et al., 2008). El resultado de la combinación entre la menor densidad y la mayor movilidad del CO<sub>2</sub> es que, una vez inyectado, dicho gas ascendería hacia el techo de la formación almacén, en la que se difundiría como digitaciones viscosas (3 en la Fig. 6. 1). En el caso de que la efectividad del sello no fuera total, el CO<sub>2</sub> migraría hacia las formaciones suprayacentes, el cual podría quedar almacenado



























“permanentemente” si encontrara otra formación almacén con su sello correspondiente (4 en la Fig. 6. 1), o podría escapar hacia la superficie en forma de gas libre o disuelto en agua siguiendo las superficies y/o zonas de falla (5 en la Fig. 6. 1). Con el tiempo, gran parte del  $\text{CO}_2$  atrapado se disolvería en el agua de la formación hospedante (Watson et al., 2001), formando las especies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  o  $\text{CO}_3^{2-}$  según las condiciones fisicoquímicas del medio (6 en la Fig. 6. 1). En este caso, el  $\text{CO}_2$  migraría a la velocidad del flujo regional, que en las formaciones permeables profundas es generalmente muy lenta, del orden de milímetros a centímetros por año (Bachu et al., 1994). Sin embargo, incluso en sistemas con esas velocidades de flujo, y según algunas simulaciones numéricas realizadas a la escala de un almacenamiento (Doughy et al., 2001), hasta el 30% del  $\text{CO}_2$  inyectado podría disolverse en el agua de la formación en algunas decenas de años, lo que supondría que una cantidad apreciable de  $\text{CO}_2$  se almacenaría en forma de DIC. Este carbono así atrapado podría escapar igualmente que el gas libre, aprovechando manantiales de agua, termales o no, (7 en la Fig. 6. 1). Estos manantiales ricos en DIC, en función de las características hidroquímicas del agua, pueden llevar asociados importantes formaciones de travertinos originadas por la desgasificación de estas aguas ricas en DIC (9 en la Fig. 6. 1) (Afsin et al., 2006; Anzalone et al., 2007; Auqué et al., 2009; Gibert et al., 2009; Jamtveit et al., 2006; Kele et al., 2008; Lombardo et al., 2001; Minissale, 2004; Minissale et al., 2002; Prado et al., 2010b; Uysal et al., 2009). Además, el  $\text{CO}_2$  liberado de un AGP puede también acumularse, aunque menos frecuentemente, estratificado en lagos profundos (10 en la Fig. 6. 1), directamente en el suelo, o en depresiones topográficas naturales y/o artificiales, como son excavaciones, pozos y sótanos de casas por su mayor densidad respecto al aire (Le Guern et al. 1982) (11 y 12 en la Fig. 6. 1)

Otras formas de escapes, menos frecuentes, pero muy importantes, son las artificiales y debidas a la actividad antropogénica. Entre ellas destacan los escapes relacionados directamente con la propia inyección del  $\text{CO}_2$ , ya que en dicho proceso es posible la existencia de un flujo anular a través del espacio entre las paredes del sondeo y el tren de perforación (1 en la Fig. 6. 1). También hay que reseñar aquellos escapes que se producen por la propia sobrepresión generada en AGP, proceso que puede generar pequeños sismos que reactivarían los sistemas de fallas de la zona, facilitando así la fuga del  $\text{CO}_2$  (Klusman, 2002; Moran 2007) (2 en Fig. 6. 1). Por último, hay que señalar que la mayoría de los análogos de escape estudiados están relacionados con la existencia de pozos, abandonados o activos, que atravesaron el propio almacén natural de  $\text{CO}_2$  o alguno de los almacenes secundarios que pudieron formarse durante el proceso de escape natural del  $\text{CO}_2$  descrito anteriormente (Cerón et al., 1999, Cerón et al., 2000a, Cerón et al., 2000b, Hawkins, 2004, Nordbotten et al., 2005, Oldenburg y Lewicki, 2006, Pérez del Villar et al., 2009; Riding, 2006) (8 en la Fig. 6. 1).

Además de estos procesos de escape, conviene advertir que el aporte de  $\text{CO}_2$  que supone almacenarlo en una formación almacén modificaría sustancialmente las propiedades y características de dicha formación, lo que originaría una serie de procesos químicos entre los

nuevos fluidos y los materiales geológicos del almacén. Estos procesos formarían nuevas fases minerales, fundamentalmente carbonatadas, que secuestrarían el carbono de manera “permanente” (Benezeth et al., 2007, Haszeldine et al., 2005, Hellevang et al., 2005, Walspurger et al., 2010, Worden, 2006), o disolverían las fases minerales inestables bajo las nuevas condiciones de la formación almacén. Estos últimos procesos podrían generar fenómenos importantes de karstificación que, por un lado, facilitarían la migración del  $\text{CO}_2$  por el aumento de la porosidad y permeabilidad de las formaciones y, por otro, consumirían una importante cantidad del  $\text{CO}_2$  inyectado en el acuífero, constituyendo por lo tanto un importante sumidero de  $\text{CO}_2$  (Zhongcheng y Daoxian, 1999). En cuanto a los procesos de precipitación que tendrían lugar durante los procesos de escape destaca el de la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  [7] en forma de travertinos, proceso por el cual se atraparía y se generaría casi la misma cantidad de  $\text{CO}_2$ , como se explicará más adelante.



Flujo de CO <sub>2</sub>		 Inyección de CO <sub>2</sub>	 Escape de CO <sub>2</sub>
Procesos	  Flujo anular ascendente	  Escape a través de manantiales (DIC o libre)	
	  Reactivación de fallas por sobrepresión	  Escape a través de sondeos	
	  Ascenso del CO <sub>2</sub> en la formación almacén	  Formación de travertinos	
	  Escape hacia otra formación	  Acumulación de CO <sub>2</sub> en lagos profundos estratificados.	
	  Escape a través de fallas	  Acumulación de CO <sub>2</sub> en depresiones	
	  CO <sub>2</sub> disuelto en los fluidos de la formación (DIC)	  Acumulación de CO <sub>2</sub> en sótanos, excavaciones, etc...	

**Fig. 6. 1.** Esquema idealizado de las posibles formas de escape del CO<sub>2</sub> después de su almacenamiento en un acuífero salino profundo. Obsérvese cómo el CO<sub>2</sub> puede migrar hacia acuíferos más someros y la superficie como fase libre o disuelta en el agua (DIC).

## 6. 2. EL ANÁLOGO NATURAL DE ALICÚN DE LAS TORRES

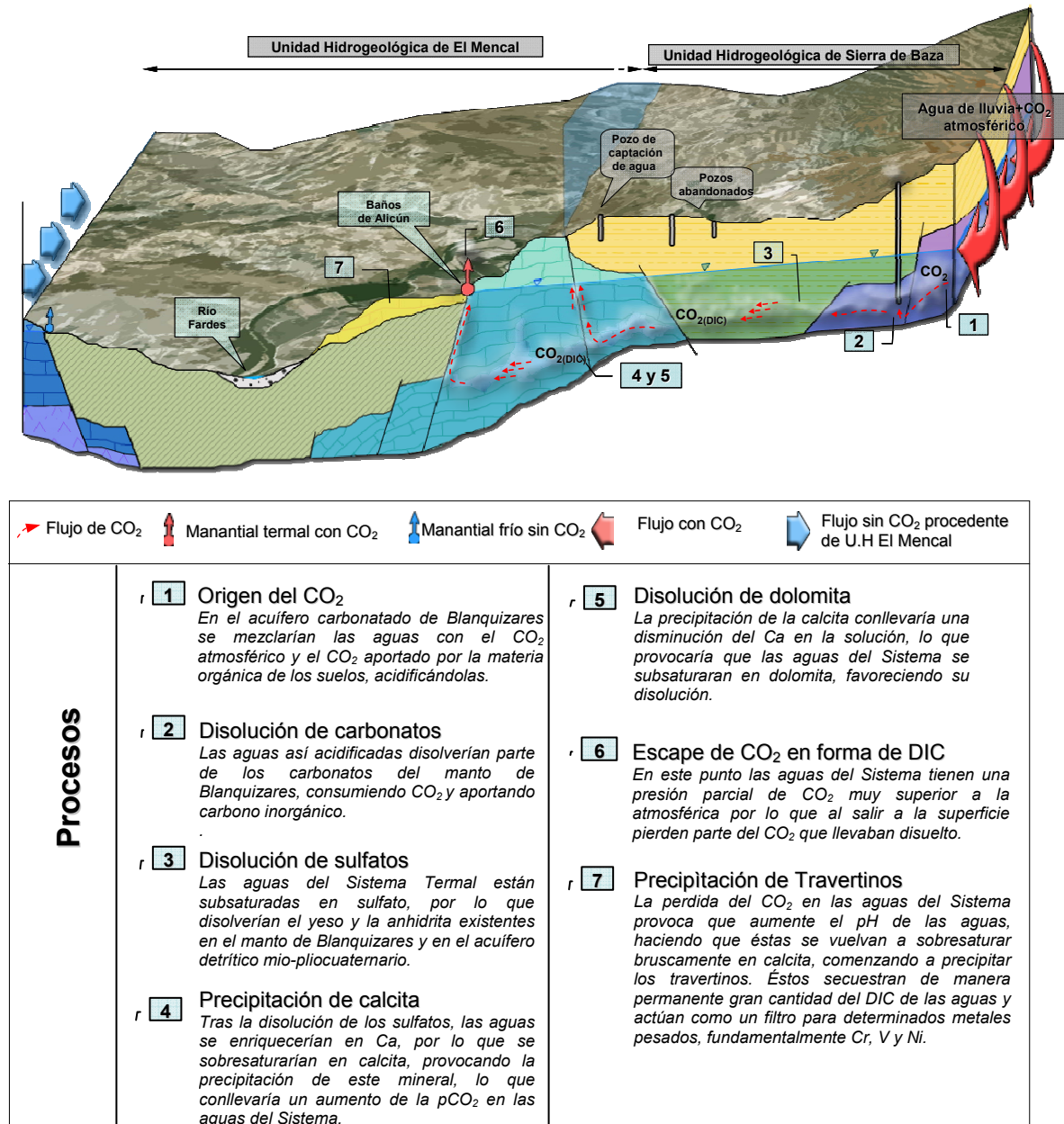
El Sistema Termal de Alicún de las Torres ocurren algunos de los procesos hidrogeoquímicos, geoquímicos y de escape de  $\text{CO}_2$  que se pueden considerar análogos a los que pueden esperarse en un AGP de  $\text{CO}_2$ . Este hecho, junto a que el Sistema ha estado actuando desde hace al menos 200 ka como un punto de escape de  $\text{CO}_2$ , convierte a dicho Sistema Termal en un buen ejemplo para definir los procesos citados, los cuales pueden servir de alarmas naturales de escapes desde un AGP de  $\text{CO}_2$ . Además, la caracterización de estos procesos permitirá prever los efectos del escape de  $\text{CO}_2$  en las zonas más alejadas de su inyección. Del mismo modo, el estudio de este Sistema puede ayudar a establecer y/o perfeccionar la metodología de estudio para el seguimiento del comportamiento, a largo plazo, de un AGP de  $\text{CO}_2$ .

Por estas razones se ha evitado que el estudio del Sistema Termal de Alicún de las Torres se circunscribiera solamente a una mera caracterización geológica del sitio, sino que se ha procurado también obtener información aplicable a evaluar el comportamiento y la seguridad, a largo plazo, de un AGP de  $\text{CO}_2$ . Así, en el Sistema Termal de Alicún de las Torres confluyen varios de los factores que se pueden esperar en fenómeno de escape desde un AGP de  $\text{CO}_2$  (Fig. 6. 2). Estos son la existencia de: i) un acuífero con  $\text{CO}_2$  disuelto de origen cortical, a una profundidad de entre 650 y 800 m, originado por la disolución de los carbonatos del manto de Blanquizaes que forman el sustrato del Sistema estudiado; ii) una formación sedimentaria fluvio-lacustre de más de 800m que actúa como sello del acuífero profundo; iii) un sondeo artesiano que atraviesa dicha formación y corta el acuífero a una profundidad de  $\approx 800\text{m}$  y del que se extrae agua enriquecida en DIC (Pérez del Villar et al., 2009); iv) 5 fuentes termales a una temperatura de  $34^\circ\text{C}$  con evidencias de procesos de desgasificación, las cuales son, por un lado, la existencia de presiones parciales de  $\text{CO}_2$ , superiores en todas ellas, a la atmosférica y, por el otro, la alta correlación existente entre el pH medido en las aguas y los índices de saturación de éstas con respecto a la calcita y dolomita, correlación que es claramente atribuible a estos procesos de desgasificación (Auqué et al., 2009); v) fuentes con temperaturas ambientales en las proximidades de las fuentes termales sin evidencias de procesos significativos de desgasificación, lo que es indicativo de éstas no están conectadas hidráulicamente con aquellas; vi) concentraciones altas de  $^{222}\text{Rn}$  en los manantiales termales sin que haya constancia de rocas ricas en U que puedan ser consideradas como el origen de este radionucleido, por lo tanto su existencia puede estar relacionada con la afinidad entre este nucleido y el  $\text{CO}_2$ , el cual que actúa como *carrier* del primero (Etíope y Lombardi 1995; Etíope y Martinelli, 2002; Przylibski, 2009); vii) depósitos actuales y fósiles de travertinos relacionados con los procesos de desgasificación de las aguas del Sistema; viii) un proceso de dedolomitización de las formaciones carbonáticas que interaccionan con las aguas del Sistema,



proceso en el que se puede considerar que el balance de porosidad neoformada en es prácticamente nulo. Un resumen de todas estas características y procesos, localizados en el tiempo y el espacio, se aporta en la Fig. 6. 2.

En consecuencia, el Sistema estudiado se puede considerar como un análogo natural de escape de CO<sub>2</sub> en forma de DIC, que es la forma más probable bajo la que se escaparía el CO<sub>2</sub> después de ser almacenado.



**Fig. 6. 2.** Esquema conceptual del Sistema Termal de Alicún de las Torres en el que se resumen los principales procesos identificados en el Sistema.

### 6. 3. EL CICLO DEL C EN EL SISTEMA TERMAL DE ALICÚN DE LAS TORRES: IMPLICACIONES COMO SUMIDERO DE C Y DE CO<sub>2</sub>

Con el fin de conocer el comportamiento del C en el Sistema Termal de Alicún de las Torres se han estudiado, desde el punto de vista químico, los procesos que se han identificado en el Sistema, para lo que se ha analizado la especiación del C en dicho Sistema.

Así, cuando el CO<sub>2(gas)</sub> atmosférico entra en contacto con el agua de lluvia que recarga al Sistema estudiado se disuelve hasta alcanzar el equilibrio, formándose el CO<sub>2(aq)</sub> [1]. En esas condiciones, la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto es proporcional a la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa, en este caso la atmosférica. Este CO<sub>2</sub> disuelto reacciona con el agua formando H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> según la reacción [2]



El H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tiende a disociarse formándose HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, de acuerdo con las reacciones [3] y [4]



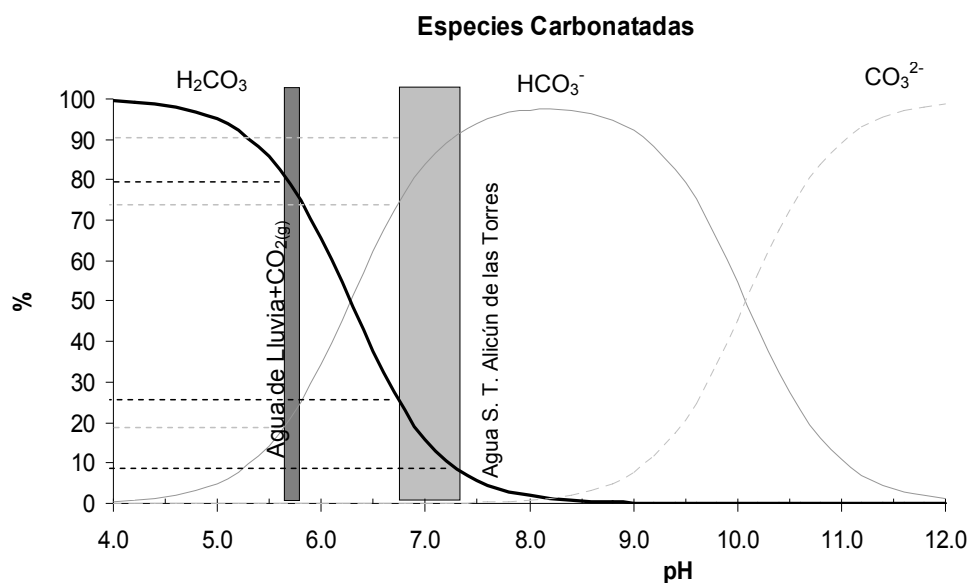
La disociación directa del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [5] para formar el anión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sería:



En resumen, mediante las reacciones [1] a [5] se puede describir de una forma simple y completa la especiación del C en el Sistema Termal estudiado, teniendo en cuenta que la formación de una especie u otra dependerá del pH de la solución. Una vez definidas las distintas especies del C, la cantidad total de este elemento en el agua (DIC) estará definida por la suma de las distintas especies existentes en la solución o ecuación de balance de masas del C [6]:

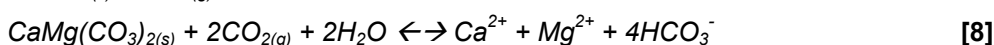


El diagrama de Sillen (Fig. 6. 3), en el cual se representa la especiación del C en función de las variaciones del pH, muestra que en las aguas del Sistema Termal de Alicún las especies dominantes son el ión HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; en menor proporción, el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; y, en una proporción muy escasa o prácticamente nula, el anión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.



**Fig. 6. 3.** Diagrama de Sillen o de Bjerrum (Bjerrum, 1914) para el sistema carbonatado, considerando una actividad de  $10^{-2}$  moles/l de C total. La forma de las curvas es independiente de dicha concentración, la cual únicamente influye desplazándolas en la vertical.

En la Fig. 6. 4 se ha representado la presión parcial de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) y del DIC durante la evolución de las aguas del Sistema Termal, parámetros que aportan información útil para interpretar los procesos que tienen lugar a largo de dicha evolución. Así, considerando las ecuaciones [1] a [6], se ha calculado que el agua de lluvia que recarga el Sistema Termal de Alicún de las Torres, en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico, tendría un pH de 5.66, con un contenido en DIC de  $1.20 \times 10^{-5}$  mol/l, de los que el 85% sería  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$  y el 20% restante  $\text{HCO}_3^-$  (1 en la Fig. 6. 4). Además, considerando que la  $p\text{CO}_2$  en las aguas del Sistema Termal es casi dos ordenes de magnitud superior ( $\approx 10^{-2}$ ) a la atmosférica ( $\approx 10^{-3.5}$ ) (Prado et al., 2010b), es necesario invocar un proceso que aporte una cantidad adicional de  $\text{CO}_2$  al Sistema. En este sentido, el proceso más habitual responsable de esta aportación extra de  $\text{CO}_2$  a un sistema de este tipo, en el que no existen evidencias de descomposición de carbonatos recientes, es el relacionado con la actividad orgánica de los suelos (a en la Fig. 6. 4), en los que la concentración de  $\text{CO}_2$  es de hasta 1000 veces superior a la atmosférica. Este  $\text{CO}_2$  orgánico, además de aumentar la  $p\text{CO}_2$ , incrementa notablemente el contenido en DIC, debido además a la disolución de los carbonatos del manto de Blanquizaes según las reacciones [7] y [8].



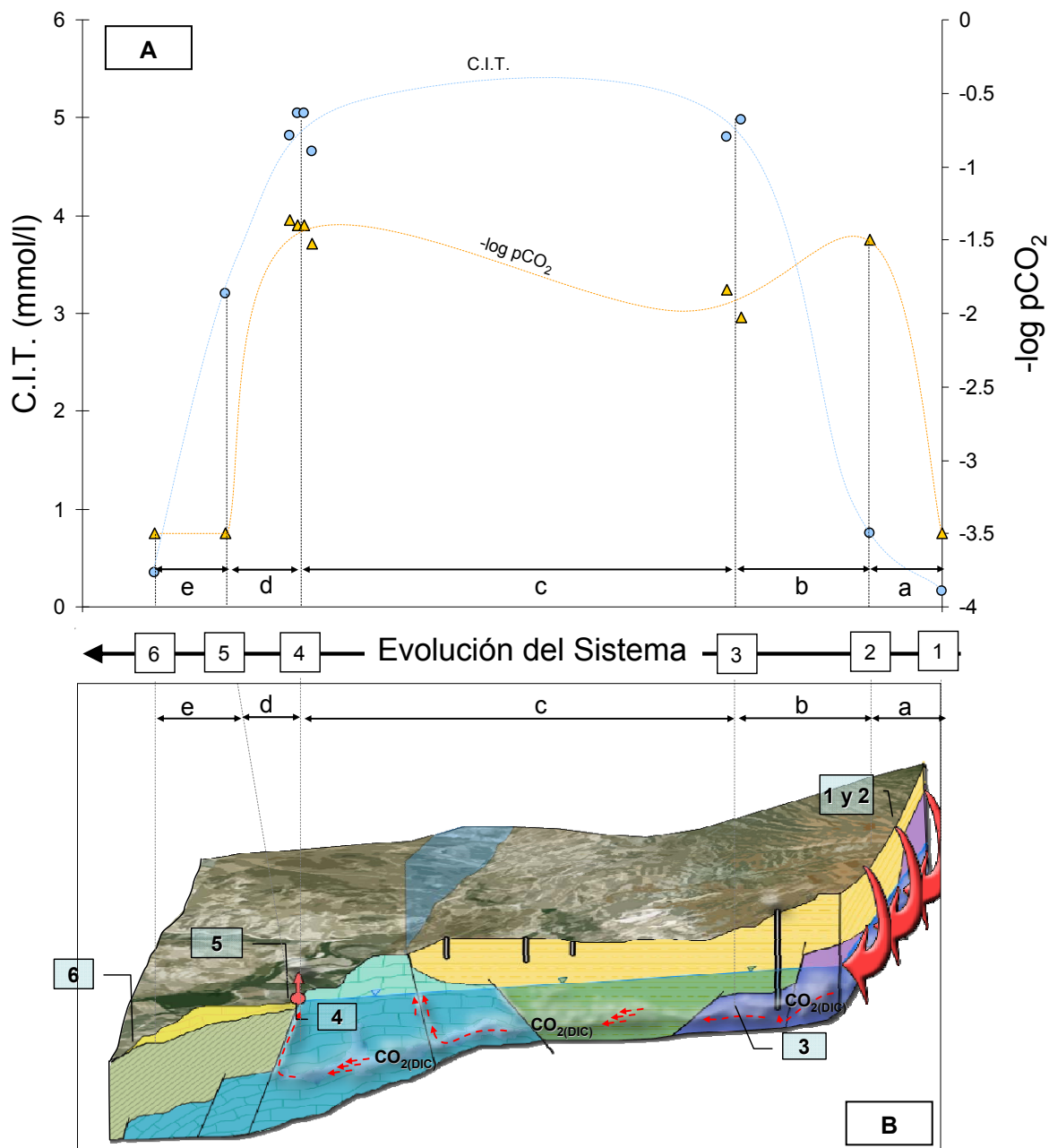
Este proceso de disolución se intensifica a medida que las aguas evolucionan, lo que conlleva un notable aumento del contenido en DIC de las aguas, el cual procede fundamentalmente del C liberado durante la disolución de los carbonatos, fundamentalmente como ión  $\text{HCO}_3^-$ . Este proceso está acompañado por una disminución de la  $p\text{CO}_2$  debido a que la disolución de la calcita y/o dolomita conlleva un consumo importante de  $\text{CO}_2$  (b en Fig. la 6.4), por lo que este

proceso constituye un sumidero importante de dióxido de carbono (Zhongcheng y Daoxian, 1999). En este sentido, se ha estimado que la disolución de carbonatos a nivel global elimina de la atmósfera aproximadamente 0.3 GtC/año, lo que equivale  $\approx$  al 23% del C eliminado de la atmósfera por todos los sumideros de C existentes en la Tierra (Gombert, 2002)

Debido a la disolución de carbonatos, en las muestras HV y LECH (3 en la Fig. 6. 4), que representan un estado ligeramente evolucionado del Sistema, se han determinado contenidos muy elevados de DIC ( $\approx$  5mmol/l), así como una  $p\text{CO}_2$  de casi dos órdenes de magnitud superior a las que el agua de recarga debería tener (1 en Fig. 6. 4), pero ligeramente inferior que la que tenía el agua al entrar en el acuífero carbonático (2 en Fig. la 6.4). A partir de este punto, el proceso hidrogeoquímico predominante en el Sistema es el de dedolomitización (ver capítulo 3 y tablas 6.1 y 6.2), del cual conviene indicar que la cantidad de calcita neoformada es ligeramente inferior al doble de la dolomita disuelta<sup>d</sup> (Auqué et al., 2009, Prado et al., 2010b). Este hecho conlleva, variaciones tanto en la  $p\text{CO}_2$  como en el DIC (c en la Fig. 6. 4), pero son oscilaciones de muy baja magnitud debido a que la citada relación molar está muy próxima a 2, valor en el cual no debería haber un aumento o disminución de ambos parámetros debida exclusivamente a este proceso de dedolomitización.

Cuando el agua del Sistema llega al sistema de fallas del Negratín, sobre el que también se alinean otros manantiales termales, como los baños de Zújar y Sierra Elvira, encuentra una vía de escape relativamente rápida hacia la superficie, dando lugar a los manantiales termales de Alicún de las Torres (4 en la Fig. 6. 4). Durante este ascenso, la  $p\text{CO}_2$  disminuye bruscamente equilibrándose ésta con la atmosférica, mientras que el DIC disminuye hasta valores de  $\approx$  3.2 mmol/l, lo que es debido fundamentalmente a la liberación del  $\text{CO}_2$  hacia la atmósfera (d en la Fig. 6. 4). Este proceso de desgasificación origina, a su vez, un aumento brusco en el valor del pH de la solución, que asciende hasta 8.68, desplazando el equilibrio de la ecuación [7] hacia la izquierda, lo que provoca la rápida sobresaturación en calcita y la precipitación masiva de los travertinos (5 en la Fig. 6. 4). Durante este proceso de precipitación (e en la Fig. 6. 4), la  $p\text{CO}_2$  de la solución debería incrementarse por la liberación de  $\text{CO}_2$  que supone este proceso, pero, al darse éste en condiciones subaéreas, la  $p(\text{CO}_2)$  se equilibra con la atmosférica. En consecuencia, la concentración de DIC en la solución residual experimenta un notable descenso debido al C fijado en los travertinos y al  $\text{CO}_2$  liberado durante este proceso. De este modo, la solución residual se mantiene con una  $p\text{CO}_2$  similar a la atmosférica y con una concentración en DIC de  $\approx$  0.35mmol/l, calculada mediante la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001) y el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). En consecuencia, teniendo solamente en cuenta la reacción [7] se puede decir que durante este proceso de formación de travertinos, el Sistema actúa como un sumidero de C elemental.

<sup>d</sup> La relación molar entre la calcita precipitada y la dolomita disuelta es muy próxima a 2. En la Tabla 3.7 es ligeramente superior mientras que en la 6.1 y 6.2 es de 1.95. Este hecho es debido a que los balances de masas no se han realizado exactamente partiendo de la misma muestra. El balance más completo es el realizado en las tablas 6.1 y 6.2. La implicación final de ambos es que las variaciones en el DIC y presión parcial del  $\text{CO}_2$  van a ser mínimas.



**Fig. 6. 4. A:** Representación gráfica de la evolución de la  $p\text{CO}_2$  y del DIC de las aguas del Sistema desde las zonas de recarga hasta las de descarga. **B:** Modelo hidrogeológico conceptual. Los números en el eje de las X representan los puntos más interesantes del Sistema: 1: zona de recarga; 2: entrada del agua al acuífero carbonático alpujárride; 3: puntos en los que las muestras de agua están ligeramente evolucionadas y pertenecientes al acuífero carbonático alpujárride (ACA); 4: manantiales termales de Alicún de las Torres; 5: inicio de la precipitación de los travertinos; y 6: final de la precipitación de estos carbonatos. Las letras en el mismo eje representan los procesos más interesantes que tienen lugar en el Sistema Termal: a: incorporación de  $\text{CO}_2$  procedente de la actividad edáfica; b: disolución de los materiales carbonáticos alpujárrides; c: proceso de dedolomitización (Prado et al., 2010); d: desgasificación de las aguas del Sistema; y e: precipitación de los travertinos.

Por último, y con el fin de determinar el balance final del C en el Sistema Termal de Alicún de las Torres, considerando el  $\text{CO}_2$  y el DIC de manera independiente, se ha realizado una modelización inversa siguiendo la misma metodología descrita y empleada en el apartado 3. 5. 3 (Tabla 6. 1)

Esta modelización se ha realizado para el tramo del Sistema comprendido entre la entrada del agua de lluvia al acuífero carbonático de Blanquizaes (2 en Fig. 6. 4) y las aguas resultantes después de la desgasificación y la precipitación de los travertinos en los aledaños de los manantiales termales (6 en Fig. 6. 4). En general, se observa que los resultados obtenidos son coherentes con los procesos identificados previamente y representados en la Fig. 6. 4. Así, se observa que el balance total del  $\text{CO}_{2(g)}$  en el Sistema es ligeramente negativo, lo que confirma que, durante la evolución de las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, tiene lugar una pérdida de  $\text{CO}_2$  de las aguas del Sistema, la cual se repartiría entre el  $\text{CO}_2$  consumido en los procesos de disolución de los carbonatos del manto de Blanquizaes y el  $\text{CO}_2$  liberado durante la precipitación de los travertinos, el cual se incorporaría a la atmósfera. Además de la pérdida de C por la liberación del  $\text{CO}_{2(g)}$ , hay que considerar que la concentración de DIC del Sistema disminuye ligeramente, a pesar de que la relación entre la cantidad de calcita precipitada y de dolomita disuelta durante el tramo modelado sea ligeramente  $<2^e$ . Esta contradicción aparente se justifica precisamente por el C que se libera a la atmósfera durante la desgasificación anteriormente explicada, proceso responsable de que el contenido en DIC disminuya.

**Tabla 6. 1.** Resumen de las transferencias de masas calculadas para el tramo considerado del Sistema Termal de Alicún de las Torres.

Solución inicial	Solución final	Calcita	Dolomita	$\text{CO}_{2(g)}$	Yeso	Halita	DIC
Recarga	Fin precipitación	-10.347	5.303	-0.983	12.962	2.170	-0.724

*Transferencia de masa expresadas en  $\text{mmol}\cdot\text{Kg}\cdot\text{w}^{-1}$ . Las transferencias de masa negativas se corresponden con los procesos de precipitación (o pérdida de  $\text{CO}_{2(g)}$ ), y las positivas con los de disolución (o ganancia de  $\text{CO}_{2(g)}$ )*

En conclusión, se sugiere que los principales procesos responsables de la variación del  $\text{CO}_2$  y del DIC durante la evolución del Sistema Termal de Alicún de las Torres son los definidos por: i) las **reacciones de disolución y precipitación** de los materiales carbonáticos del manto de Blanquizaes y ii) los **procesos de pérdida de  $\text{CO}_2$**  que tienen lugar en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres. Para cuantificar cual de estos dos procesos tiene más influencia a la hora de retirar  $\text{CO}_2$  de los fluidos del Sistema estudiado y poder evaluarlo realmente como sumidero de  $\text{CO}_2$ , el flujo del agua del Sistema se ha dividido en 3 tramos, realizándose en cada uno de ellos una modelización inversa. Los tramos considerados han sido: i) el inicial, comprendido entre los puntos 2 y 3 de la Fig. 6. 4; ii) el intermedio, entre los puntos 3 y 4 de la misma figura; y iii) el final, comprendido entre los puntos 4 y 6 de la citada figura.

Los resultados obtenidos de esta modelización (Tabla 6. 2) ponen claramente de manifiesto que en sólo dos de los tramos considerados los fluidos pierden  $\text{CO}_2$ , los cuales son: 1º) el inicial, en el cual el proceso dominante que consume  $\text{CO}_2$  es el de la disolución de los

<sup>e</sup> Según las ecuaciones [7] y [8], si la relación entre calcita precipitada y dolomita disuelta es  $>2$  el CIT disminuiría y el  $\text{CO}_{2(g)}$  aumentaría y viceversa.

carbonatos ( $0.336 \text{ mmol}\cdot\text{Kg}\cdot\text{w}^{-1}$ ), y 2º) el final, en el que domina el proceso de pérdida de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera ( $1.152 \text{ mmol}\cdot\text{Kg}\cdot\text{w}^{-1}$ ).

**Tabla 6. 2.** Resumen de las transferencias de masas calculadas para los 3 tramos considerado en el Sistema Termal de Alicún de las Torres.

Tramo	Solución inicial	Solución final	Calcita	Dolomita	$\text{CO}_2(\text{g})$	Yeso	Halita
<b>Inicial</b>	Recarga	HV	-2.739	2.495	<b>-0.336</b>	3.486	0.242
<b>Intermedio</b>	HV	AL	-5.833	2.808	<b>0.505</b>	9.476	1.928
<b>Final</b>	AL	Fin pptación	-1.775	-	<b>-1.152</b>	-	-
<b>TOTAL</b>	Recarga	Fin pptación	-10.347	5.303	<b>-0.983</b>	12.962	2.170

Transferencia de masa expresadas en  $\text{mmol}\cdot\text{Kg}\cdot\text{w}^{-1}$ . Las transferencias de masa negativas se corresponden con los procesos de precipitación (o pérdida de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ), y las positivas con los de disolución (o ganancia de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ )

A la vista de estos resultados, se desprende que el  $\text{CO}_2$  retirado de las aguas del Sistema a través de los procesos de desgasificación, es más del triple que el retirado mediante los procesos de disolución. Por lo tanto, se puede concluir que el Sistema Termal de Alicún de las Torres sólo actúa como sumidero de  $\text{CO}_2$  en los tramos iniciales del mismo, en los que los procesos principales que intervienen son los de disolución de carbonatos. Sin embargo, la modelización inversa realizada evidencia que, a nivel de todo el Sistema, los procesos de desgasificación que tienen lugar durante el tramo final son los más importantes. Por lo tanto, y considerando que el  $\text{CO}_2$  que se pierde en estos procesos se escapa directamente a la atmósfera, se sugiere que el Sistema Termal de Alicún de las Torres, considerado en su conjunto, **no está actuando como un sumidero de  $\text{CO}_2$** .

#### 6. 4. COMPARACIÓN CON OTROS ANÁLOGOS NATURALES DE ESCAPE DE CO<sub>2</sub>

Después de haber estudiado los procesos que definen el comportamiento del C en el AN de escape de CO<sub>2</sub> del Sistema Termal de Alicún de las Torres, se ha estimado conveniente comparar las características de este último con las de otros AANN similares estudiados a nivel mundial y cuyas características principales están recogidas en las Tablas 6.3 y 6.4. Para ello, se han establecido las principales analogías existentes entre el Sistema Termal de Alicún de las Torres y el campo de St. Johns-Springerville Dome en el Colorado Plateau (USA); el campo de CO<sub>2</sub> de la Cuenca de Florina (Grecia); el campo geotermal de Latera (Italia); y la región carbónico-gaseosa de Montmiral (Francia).

**El campo de CO<sub>2</sub> de Springerville-St. Johns** es un ejemplo de un almacén de CO<sub>2</sub> a una profundidad similar (800m) (Condit et al., 1994; Crumpler et al., 1994; Rauzi, 1999; Serrine, 1956; Stevens et al., 2004) a la del Sistema Termal de Alicún de las Torres (Pérez del Villar et al., 2007 y 2008). Así, del mismo modo que ocurre en Alicún, la disolución de CO<sub>2</sub> en las aguas del campo de Springerville-St Johns afectó notablemente a sus características químicas, aumentando la pCO<sub>2</sub> y disminuyendo notablemente el pH. Estos cambios modificaron las condiciones de estabilidad de los minerales de las rocas almacén del gas debido a la intensificación de los procesos de interacción agua-roca. Así, se originó la disolución de los cementos carbonáticos que rellenaban las fracturas, facilitando el escape del CO<sub>2</sub>. Además, se disolvieron y alteraron los carbonatos y feldespatos de la formación almacén para dar lugar a caolinita y dawsonita, minerales más estables en las nuevas condiciones fisicoquímicas del sistema. El proceso de disolución de carbonatos es análogo al identificado en el Sistema Termal de Alicún de las Torres, en el tramo inicial del Sistema, en el que predominaron los procesos de disolución de los carbonatos del Acuífero Carbonático Alpujárride por el carácter ácido de las aguas de recarga. Además, en el campo de Springerville-St Johns durante el ascenso del agua por las fracturas previamente re-abiertas, ésta perdería parte del CO<sub>2</sub> disuelto, disminuyendo su pCO<sub>2</sub> y aumentando bruscamente su pH. Al igual que en Alicún de las Torres ambos procesos facilitaron la sobresaturación de las aguas en calcita, precipitándose en forma de travertinos. Otra analogía existente entre ambos sistemas es la edad de la formación de los travertinos que acompañan al escape de CO<sub>2</sub>, de manera que en el caso del campo americano la precipitación de travertinos comenzó hace  $\approx 300$  ka (Serrine, 1956; Condit et al., 1994) mientras que los travertinos de Alicún de las Torres comenzaron a formarse hace algo más de 225ka. Por ello, ambos depósitos se pueden considerar como la huella de una larga historia de migración y escape hacia la atmósfera de CO<sub>2</sub>. Por último, en el campo del Colorado Plateau, el CO<sub>2</sub> se encuentra actualmente disuelto en las aguas subterráneas en forma de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y, en menor cantidad, secuestrado, por precipitación, en minerales carbonatados, tales como la dawsonita (Benezeth et al., 2007, Hellevang et al., 2005, Worden, 2006), mientras que en el Sistema Termal de Alicún de las Torres el CO<sub>2</sub> se encuentra también fundamentalmente disuelto en las aguas en forma de anión HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sin que se hayan



encontrado indicios de la existencia de secuestro por neoformación mineral. A este respecto conviene aclarar que las formaciones almacén en el campo de Springerville-St Johns son fundamentalmente siliciclásticas, las cuales suministran suficiente Al y Na que, junto al C aportado por el CO<sub>2</sub> inyectado, permiten formar el correspondiente carbonato (dawsonita)

**La Cuenca de Florina** es un ejemplo de escape de CO<sub>2</sub> natural y artificial, pero a bajas presiones y temperaturas. En este sentido, comparte varias características con el Sistema Termal de Alicún de las Torres: la primera es la estructura geológica de ambos, ya que la Cuenca de Florina, al igual que la Cuenca de Guadix-Baza, es un graben terciario, que afectó a rocas metamórficas y que se formó después de la etapa compresiva de la Orogenia Alpina. Igualmente, ambas cuencas están rellenas por materiales fluviales y lacustres con un espesor que supera los 1000 m. En ambos casos, la efectividad del sello está lo suficientemente demostrada ya que todos los escapes identificados están relacionados con sistemas de fallas y/o con la actividad antropogénica. También existen analogías entre ambos sistemas en lo que se refiere a la forma de escaparse el CO<sub>2</sub> ya que en ambos se realiza en forma de DIC. La diferencia estriba en que en el caso español los manantiales son termales, mientras que en el griego el agua de los manantiales no supera los 25 °C. En cuanto a los escapes antropogénicos identificados en Florina destaca la existencia de varios sondeos que atraviesan el acuífero que almacena el CO<sub>2</sub> (Beaubien et al., 2005). Algo semejante ocurre en el Sistema de Alicún de las Torres con el sondeo situado en el Cortijo de Casa Blanca, en cuyas aguas artesianas se han detectado cantidades de DIC semejantes a las de los manantiales termales de Alicún.

**El campo geotérmico de Latera** es una importante fuente geotérmica que se explota desde la década de los 70. Este campo, al igual que el Sistema Termal de Alicún de las Torres, puede considerarse como un buen ejemplo de análogo natural de escape de CO<sub>2</sub>, aunque entre ellos existen algunas diferencias importantes: i) las altas temperaturas identificadas en el campo de Latera, relacionadas con los materiales ígneos existentes a una profundidad relativamente baja y ii) el elevado flujo de gases libres que escapan a través de fracturas. Sin embargo, las analogías existentes entre ambos son: i) la cantidad de DIC que se escapa en ambos sistemas a través de manantiales termales y ii) la presencia en ambos de altas concentraciones de <sup>222</sup>Rn transportado físicamente por el CO<sub>2</sub>. En el caso italiano las concentraciones de <sup>222</sup>Rn pueden ser superiores a 9,000 Bq/m<sup>3</sup> (Lombardi y Pinti, 1992), mientras que en Alicún de las Torres son < 70 Bq/m<sup>3</sup>. Estas altísimas concentraciones existentes en Latera están relacionadas, por un lado, con las altas concentraciones de U de los materiales volcánicos de la zona y, por otro, con la elevada cantidad de CO<sub>2(g)</sub> que hay en este Sistema, el cual actúa como *carrier* de dicho radionucleido (Etíope y Lombardi, 1995; Etíope y Martinelli, 2002; Przylibski, 2009). En este campo geotérmico italiano, las concentraciones mayores de <sup>222</sup>Rn coinciden con las principales estructuras tectónicas, tal y como sucede en el Sistema de Alicún. En este último, sólo se ha

detectado  $^{222}\text{Rn}$  en la zona de los manantiales que está relacionada con el sistema de fallas de El Negratín.

**En la región de Montmiral** existen numerosas fuentes de aguas minerales ricas en  $\text{CO}_2$ , entre las que una de ellas se ha considerado como uno de los mejores AANN de escape de toda Europa. Este análogo comparte con el Sistema Termal de Alicún de las Torres la naturaleza y edad de las rocas almacén (rocas carbonáticas del Retiense), así como la forma bajo la cual escapa el  $\text{CO}_2$ , fundamentalmente en forma de DIC. Además, la metodología seguida en el estudio de este análogo de escape francés ha sido similar a la seguida en el estudio del análogo de Alicún de las Torres, aunque en el caso de Montmiral los materiales estudiados han sido los que actúan como formación almacén del  $\text{CO}_2$ , ya que en la zona existen sondeos (VMO2) que han proporcionado las muestras necesarias para estudiar los procesos de interacción agua/ $\text{CO}_2$ /roca. Así, en el caso francés, el estudio mineralógico y petrográfico se centró en las muestras procedentes de la formación almacén, comparándose con otras procedentes de la misma formación, pero sin evidencias de haber almacenado  $\text{CO}_2$  (Pearce, 2003). La composición mineralógica cuantitativa fue obtenida por DRX, mientras que el tipo de porosidad, la cuantificación de los diferentes tipos de poro y la mineralogía de éstos fueron estudiados mediante MO y MEB+EDX. Además, al igual que también se ha hecho en el Sistema Termal de Alicún de las Torres, se ha realizado una modelización hidrogeoquímica inversa con el fin de reproducir y confirmar las observaciones y determinaciones petrográficas. La modelización inversa permitió comparar la composición final del agua de poro de las rocas almacén, después de haber interaccionado con el  $\text{CO}_2$  disuelto, con la composición del agua de poro de muestras no afectadas por dicho gas. Esta comparación demostró que la entrada del  $\text{CO}_2$  en el sistema de Montmiral originó la disolución del feldespato potásico (0.15 moles) y la precipitación de la caolinita (0.065 moles); dolomita (0.015 moles); calcedonia (0.22 moles) y, en mucha menor proporción (0.0008 moles), siderita, cantidades referidas con relación al denominado Volumen Elemental Representativo (VER) de la roca almacén. En consecuencia, en este caso, el proceso descrito consume un total de 2.37 moles de  $\text{CO}_2$ , aumentando la porosidad de la roca en un 2.4 %.

Después de comparar los principales AANN de escape con el Sistema Termal de Alicún de las Torres, resulta evidente que existen varios procesos que se repiten en casi todos ellos. El primer proceso es que el escape del  $\text{CO}_2$  se produce fundamentalmente en forma de DIC, de ahí la importancia que tiene el caracterizar cualquier Sistema con escape de  $\text{CO}_2$  bajo esta forma. Esta importancia es debida a que en cualquier sistema artificial de AGP de  $\text{CO}_2$  parece evidente que la mayor parte del dióxido de carbono se escaparía, a largo plazo, en forma de DIC. Otra característica que el Sistema de Alicún de las Torres comparte con otros análogos es la desgasificación de las aguas durante el escape de  $\text{CO}_2$  a través de los sistemas de fallas. Este proceso lleva implícito, en algunos de estos análogos, la precipitación de importantes cantidades de travertinos, que en el caso de St Johns – Springerville llegan a cubrir un área de

más de 250 km<sup>2</sup>, mientras que en Alicún de las Torres solo cubren una superficie de aproximadamente 0.18 km<sup>2</sup>. Otro aspecto importante que el Sistema Termal de Alicún de las Torres comparte con algunos de los AANN descritos es la estructura geológica, ya que en todos ellos el acuífero productivo en CO<sub>2</sub> está localizado en los materiales, carbonáticos o siliciclásticos, que forman el basamento de cuencas posteriormente rellenas por materiales más o menos impermeables que constituyen el sello del almacén. Por último, conviene indicar que la profundidad a la que se encuentra el CO<sub>2</sub> en los sistemas descritos va a ser determinante en los procesos que tengan lugar en cada uno de los sistemas, ya que de ese parámetro depende el estado físico en la que se encuentre el CO<sub>2</sub>, supercrítico o gaseoso. En el caso de Alicún la profundidad es similar a la que tiene el acuífero del A. N. de St. Johns–Springerville, profundidad límite ( $\approx$  800) para que el CO<sub>2</sub> se encuentre en estado gaseoso (< 800 m) o en estado supercrítico (> 800 m), que es a la que se almacenaría industrialmente el CO<sub>2</sub> capturado en las industrias generadoras de este gas de efecto invernadero.

**Tabla 6. 3.** Resumen de las principales características de los AANN más importante de escape y almacenamiento de CO<sub>2</sub>

Nombre	Localización	Tipo A.N.	Fuente CO <sub>2</sub>	Almacén/Prof. CO <sub>2</sub>	Escape	Mecanismo de Atrapamiento	Otros
Anticlinal de Pisgah	Mississippi Central, USA	Alm.	Origen mantélico, asociado con la intrusión ígnea del Jackson Dome (Finicretácico)	El almacén está constituido por areniscas y dolomías jurásicas (Fms. Norphlet, Smackover y Buckner) a una profundidad de ≈ 4900m	No	Atrapamiento estratigráfico y estructural. Las rocas almacén constituyen anticlinales (Pisgah). Los diferentes almacenes se encuentran separados por materiales evaporíticos y arcillosos	Análogo sin escapes. Aproximadamente 215Mt de CO <sub>2</sub> . Numerosas acumulaciones de CO <sub>2</sub> en las proximidades. Evidencias de sobrepresiones indicativas de la efectividad del sello. Stevens et al. (2004)
McElmo Dome, Paradox Basin, Colorado Plateau	Suroeste de Colorado, USA	Alm.	Fundamentalmente mantélico aunque con evidencias de aportes de descomposición de rocas carbonáticas	El almacén está constituido por una alternancia entre calizas y dolomías (Fm. Leadville) de edad Carbonífero inferior a una profundidad de ≈ 2100m.	-	Estructural y estratigráfico. El sello está constituido por rocas evaporíticas y arcillosas. Las fallas identificadas en superficie no atraviesan las formaciones sello.	Numerosas ocurrencias adicionales en el Colorado Plateau. Aproximadamente 1600Mt de CO <sub>2</sub> Stevens et al. (2004)
Bravo Dome	Noreste de Nuevo Méjico, USA	Alm.	Mantélico con aportes magmáticos	El reservorio se encuentra en unas areniscas pérmicas de la Fm. Tubb a una profundidad comprendida entre ≈ 580-900m	No	Estructural y estratigráfico. El sello está constituido por una formación de anhidrita de ≈ 30m de espesor. Además la formación tiene un buzamiento hacia el SE que provoca que el almacén se acufie.	Cassidy y Ballentine (2004) Stevens et al. (2004)
Sheep Mountain	Colorado, USA	Alm.	-	Areniscas cretácicas y jurásicas (Fms. Dakota y Entrada). El CO <sub>2</sub> se encuentra almacenado a ≈ 1800m de profundidad	No	Estructural, concretamente sellado por la existencia en la zona de numerosos pliegues y fallas que actúan como sello	110Mt de CO <sub>2</sub> www.kindermorgan.com
Farnham Dome	Utah, USA	Alm.	-	El CO <sub>2</sub> está almacenado en Areniscas jurásicas de la Fm. Navajo a ≈ 600-800m	No	Estructural. La estructura es un anticlinal	La migración del CO <sub>2</sub> tuvo lugar hace 10-60Ma. Actualmente no se explota. Morgan et al. (2005)
St. Johns Dome Colorado Plateau	Arizona, Nuevo Méjico, USA	Alm y Esc	El CO <sub>2</sub> es de origen mantélico relacionado con un vulcanismo basáltico que finalizó hace ≈ 300ka. La migración se produce directamente hacia la superficie	El almacén de CO <sub>2</sub> está en las limonitas y areniscas de la Fm. Supai a ≈ 700m	Si	Estructural y estratigráfico. Las capas de anhidrita y yesos intercaladas en la Fm. Supai actúan como sellos.	Más de 700Mt de CO <sub>2</sub> . Múltiples evidencias de procesos de karstificación y existencia masiva de travertinos termogénicos y fuentes carbónicas en la zona. Stevens et al. (2004) Crumpler et al. (1994) Sirrine, (1956) y Rauzi, (1999)
Rangely Oilfield	Colorado, USA	Escape	CO <sub>2</sub> procedente de EOR	CO <sub>2</sub> inyectado para la recuperación asistida de petróleo (EOR).	Si	-	El escape está relacionado con la existencia de múltiples pequeños temblores de tierra asociados a las sobrepresiones de los fluidos de inyección. Medidas de CO <sub>2</sub> en los suelos de la zona, confirman la existencia del escape. Klusman (2002) y Moran (2007)

**Tabla 6. 4.** Resumen de las principales características de los AANN más importantes de escape y almacenamiento de CO<sub>2</sub>.

Nombre	Localización	Tipo A.N.	Fuente CO <sub>2</sub>	Almacén/ Prof. CO <sub>2</sub>	Escape	Otros
Campo geotermal de Latera	Italia	Esc.	Originado por la descomposición de los carbonatos del sustrato.	-	En forma de DIC mediante fuentes y libre a través de fallas.	Numerosas fuentes con CO <sub>2</sub> y manantiales termales carbónicos Alto flujo de CO <sub>2</sub> (1700 g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> ) El CO <sub>2</sub> está acompañado de Rn. Pearce et al (2004), Beaubien et al. (2008) Annunziatellis et al. (2008)
Montmiral	Campo Carbónico-Gaseoso de Francia.	Esc.	Mantélico o cortical profundo	El almacén se localiza en dolomías, calizas y areniscas de edad triásica a ≈ 2450m.	En forma de DIC a través de manantiales carbónicos localizados sobre sistemas de fallas de orden mayor	El campo de Montmiral se ha explotado como fuente de CO <sub>2</sub> para usos industriales Se han identificado evidencias de la migración del CO <sub>2</sub> a través de fracturas abiertas en los materiales retienses que cubren las rocas del almacén. Gaus et al.(2005), Lafortune et al.(2009) Orlic et al.(2005), Pearce et al.(2004)
Crystal Geyser Norte de Paradox Basin.	Utah, USA	Esc.	Origen profundo pero ligado a la descomposición de calizas. Este CO <sub>2</sub> migra hacia las formaciones de areniscas. También existe una importante componente del CO <sub>2</sub> ligada a las reacciones diagenéticas que tienen lugar durante el enterramiento.	Areniscas a más de 700m de profundidad	Escape a través de dos complejos de fallas (Little Grand y Salt Wash). Además destaca el escape que tiene lugar a través de un sondeo que ha cortado el almacén.	En el pozo que ha atravesado el reservorio se producen pulsos de CO <sub>2</sub> cada 4/12 horas. Holloway et al. (2005)
Campo de CO <sub>2</sub> de Florina Basin	Grecia	Esc.	Desconocido	Los almacenes están superpuestos verticalmente y consisten en calizas cristalinas y areniscas pobremente consolidadas. El techo del almacén se encuentra a 300m, y el sello lo constituye una formación arcillosa de más de 1000m de espesor.	El CO <sub>2</sub> fundamentalmente escapa disuelto en las aguas en forma de DIC a través de manantiales termales, y de los sondeos de exploración.	20-30Kt/a de CO <sub>2</sub> El pozo que atraviesa el almacén tiene CO <sub>2</sub> desde ≈ 97 hasta 559m. Gaus et al.(2005), Lafortune et al.(2009) Orlic et al.(2005), Pauwels et al.(2007),
Campo volcánico de Yellowstone	Wyoming, USA	Esc.	Relacionado con actividad volcánica.	-	El CO <sub>2</sub> escapa de manera difusa	Holloway et al. (2005)
Lago Nyos	Camerún	Esc.	Mantélico	El CO <sub>2</sub> se acumuló en un lago Profundo localizado sobre un volcán y saturado de CO <sub>2</sub> a una profundidad de 208m.	El CO <sub>2</sub> escapó de manera puntual en 1986. El gas se desplazó ladera abajo cubriendo varias aldeas	1.24Mt de CO <sub>2</sub> en unas horas Más de 1746 muertos por asfixia. Othman-Chande, (1987)
Complejo Volcánico de Dyeng	Indonesia	Esc.	Relacionado con actividad volcánica.	El CO <sub>2</sub> proviene de dos estratovolcanes.	El CO <sub>2</sub> escapó de manera puntual a través de la reactivación de dos fracturas y a través del propio cráter.	En 1979 tuvieron lugar rápidas emanaciones de CO <sub>2</sub> que tuvieron como consecuencia, 142 muertos. Holloway et al. (2005)

### 6. 5. METODOLOGÍA GENERAL APLICABLE AL ESTUDIO DE ESCAPES DE CO<sub>2</sub> A PARTIR DE UN AGP.

Para finalizar, se ha creído conveniente proponer una metodología general que pueda ser aplicada al estudio de los escapes de CO<sub>2</sub> que puedan producirse después de su almacenamiento geológico profundo. Además, y dado que el objetivo fundamental del estudio de los AANN es el de definir los principales procesos de interacción agua/CO<sub>2</sub>/roca que han tenido lugar en ellos, con el fin de extrapolar el comportamiento, a largo plazo, de dicho gas en un AGP de CO<sub>2</sub>, resulta necesario centrar el estudio en los 3 componentes principales que constituyen el sistema almacenamiento, bien sea natural o artificial, así como las relaciones entre ellos. Estos son: el agua, el gas y las rocas. Dicha metodología, esquematizada en las Figs. 6.5 y 6.6, se ha estructurado en 5 Fases, las cuales están estrechamente relacionadas entre sí. Estas fases son:

**Fase I. Caracterización geológico-estructural** de la zona seleccionada, haciendo especial énfasis en las fracturas y sus rellenos, ya que son las vías preferenciales de escape del CO<sub>2</sub>, bien en estado gaseoso o en forma de DIC. Esta fase conllevaría todas las técnicas geológicas, directas e indirectas, que se aplican generalmente a la caracterización superficial y del subsuelo de una zona previamente seleccionada. Dado que este aspecto no constituye un objetivo del presente trabajo no se insistirá más sobre él.

**Fase II. Caracterización de cada uno de los tres componentes que integran el sistema de almacenamiento elegido: aguas, gases y rocas.**

1º. Se sugiere caracterizar, lo más exhaustivamente posible, **el agua** mediante el estudio hidrogeológico e hidroquímico detallado del sistema seleccionado. En esta Fase se propone realizar, en primer lugar, la toma representativa de muestras de agua de todos los puntos accesibles del sitio, como son sondeos, fuentes y manantiales. En estas muestras se medirán *in situ* el pH, Eh, O<sub>2</sub> disuelto, la alcalinidad, conductividad eléctrica y temperatura. Tras el análisis de las muestras, se sugiere el estudio estadístico uni y bivalente de los datos, así como el análisis estadístico multivariante, mediante análisis Cluster y Factorial, de las muestras y variables determinadas, al objeto de establecer las hidrofacies existentes en el sistema. Con ello se pretende obtener una primera aproximación de la evolución de las aguas del sistema. En esta primera fase, se sugiere realizar también la modelización geotermométrica de las aguas y el estudio detallado de los isótopos estables del agua ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) y del DIC ( $\delta^{13}\text{C}$ ). Los objetivos de esta fase son: **la caracterización detallada de las aguas del sitio elegido, incluyendo la temperatura y profundidad de las aguas.**

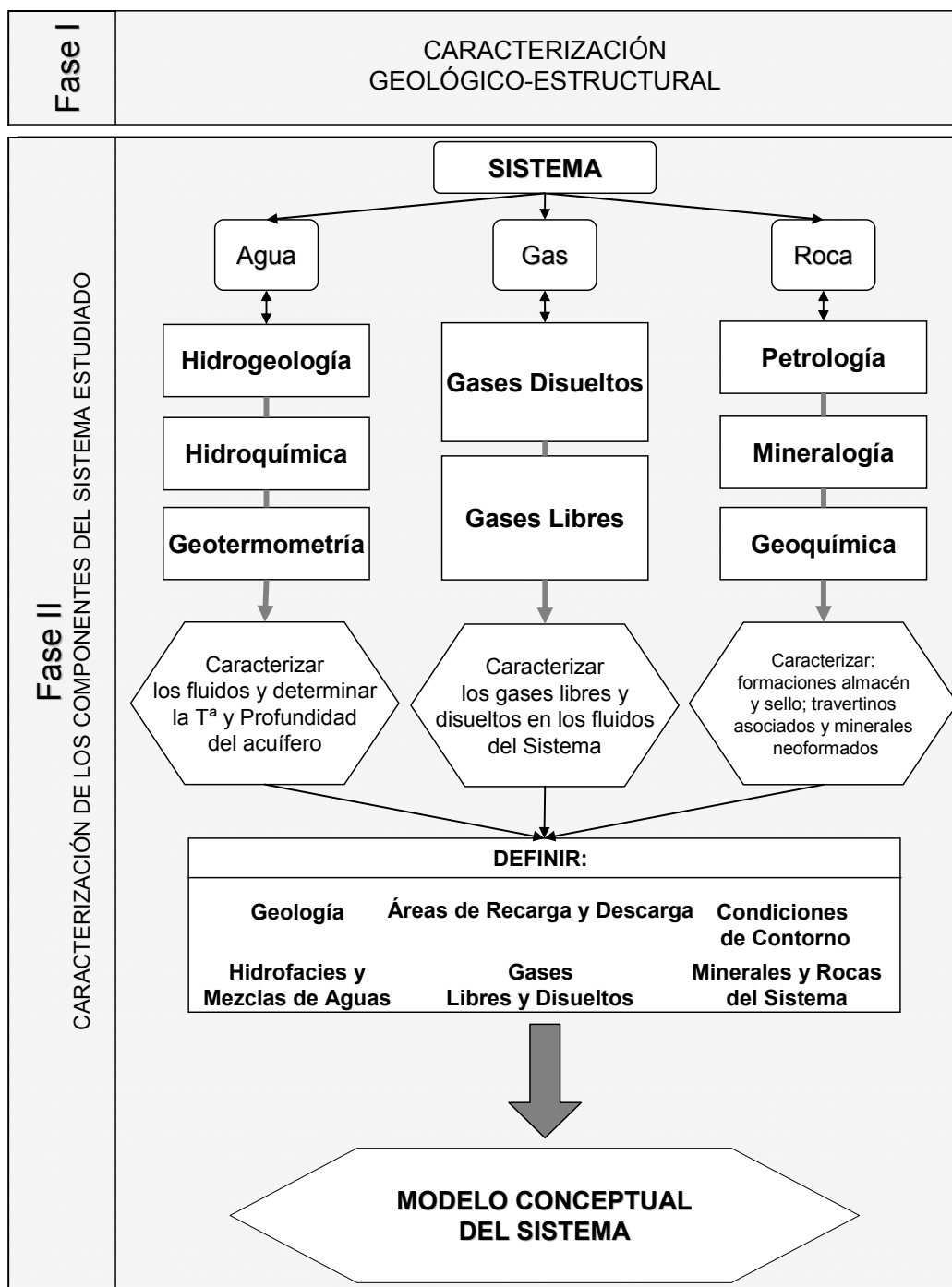


Fig. 6. 5. Fases I y II de la metodología general propuesta aplicable al estudio de escapes de CO<sub>2</sub>

2º. Del mismo modo se debe realizar la caracterización exhaustiva de la **fase gaseosa** libre y disuelta en las aguas del sitio. Para ello se debe de contar con un especialista en la toma de las muestras, en su separación en el laboratorio y en su análisis mediante las técnicas analíticas adecuadas. Todos estos aspectos están minuciosamente descritos en el Capítulo 3, apartado 3. 2. 6, de este trabajo. La analítica de estos gases, conlleva también su análisis isotópico, particularmente del N, S, C y He ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$   $^3\text{He}/^4\text{He}$ ). El objetivo de esta fase es la

**caracterización de los gases libres y disueltos en los fluidos del sitio elegido**, con el fin de determinar sus variaciones después de inyectar el CO<sub>2</sub> de origen industrial, el cual puede estar acompañado, al menos, de impurezas de óxidos de N y S, así como de H<sub>2</sub>S. Todos estos gases deben caracterizarse isotópicamente antes de su inyección ya que su signatura isotópica puede servir de trazador para saber si existe o no escape de gas desde el AGP. A modo de ejemplo, la signatura isotópica del CO<sub>2</sub> procedente de la combustión del carbón en una central eléctrica está comprendido entre -25 y -30 ‰ (Pérez del Villar, et al. 2008), por lo que, durante cualquier proceso de mezcla, tenderá a hacer muy negativo al C inorgánico generalmente existente en las aguas, cuya señal isotópica suele ser > -5 ‰ (Reyes et al., 1998). Además, la relación <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, expresada como R/Ra, es indicativa del origen último del CO<sub>2</sub> natural, al que suele acompañar. Por último, la determinación del <sup>222</sup>Rn disuelto en el agua así como libre puede ser también un indicador de la cantidad de CO<sub>2</sub> que pueda escaparse de un AGP, ya que este último es un verdadero *carrier* del primero, independientemente de que en la zona existan materiales pobres o ricos en U como son los casos de Alicún de las Torres, donde no se han detectado este tipo de rocas, y en la cuenca de Gañuelas-Mazarrón (Fuente-Merino et al. 2010), respectivamente, en las que las intrusiones riodacíticas de hace entre 5 y 7 ma (Espinosa et al., 1973) contienen del orden de 14 ppm de U (Pérez del Villar, com. per).

3°. Esta fase terminaría con la caracterización detallada de las **rocas y minerales** del sitio elegido, que comprenden las formaciones almacén y sello, los materiales de relleno de las fracturas y las formaciones y minerales neoformados por los procesos de escape del CO<sub>2</sub> desde el AGP, entre las que se incluyen las formaciones de travertinos, como la de Alicún de las Torres y los nuevos rellenos de fracturas. El estudio de las rocas de las formaciones almacén y sello deberá enfocarse a determinar los efectos causados por la presencia del CO<sub>2</sub> antropogénico, estableciendo las comparaciones oportunas con las rocas de las mismas formaciones no afectadas por dicho CO<sub>2</sub>. El estudio de las formaciones y minerales neoformados en fracturas por las que se producen fundamentalmente los procesos de escapes del CO<sub>2</sub> sirven de indicadores naturales de dichos procesos, así como de las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales bajo las que se han producido los escapes y la neoformación de dichos materiales. Por lo tanto, el estudio de este tercer componente del sistema elegido comprende: i) el estudio textural, petrológico y mineralógico y ii) el estudio geoquímico elemental, incluyendo los elementos de las REE, así como el isotópico, en el que se incluyen los isótopos estables, las relaciones <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr y los radiactivos de las series naturales de desintegración radiactiva del <sup>238</sup>U y <sup>232</sup>Th. El objetivo de esta etapa de estudio es el de **caracterizar las formaciones almacén y sello del CO<sub>2</sub> natural o artificialmente**



### **inyectado y las formaciones y minerales neoformados por los procesos de escape del CO<sub>2</sub>.**

Los resultados que se obtengan de estas dos fases de estudio deberían permitir el conocimiento completo de: i) la geología de la zona; ii) las áreas de recarga y de descarga de las aguas, así como las direcciones del flujo de las mismas; iii) las condiciones de contorno del sistema hídrico; iv) las facies hidroquímicas de dicho sistema; v) la existencia de mezcla de aguas; vi) las características de los gases libres y disueltos y vii) las características de las formaciones almacén, sello y neoformadas. La conjunción de todos estos conocimientos tendría que conducir al establecimiento de un **MODELO CONCEPTUAL** del funcionamiento del sistema elegido, el cual sería la base de partida para llevar a cabo las siguientes fases del estudio.

**Fase III:** una vez definido el modelo conceptual de sistema se debe proceder **a la identificación y cuantificación, en la medida de lo posible, de los principales procesos de interacción agua/CO<sub>2</sub>/roca**. Para ello, la modelización hidrogeoquímica mediante los códigos habitualmente empleados constituye una herramienta imprescindible y potente, ya que permite simular contextos geoquímicos diversos hasta llegar al resultado más apropiado para explicar los hechos de observación y experimentales. Esta modelización hidrogeoquímica comprende: i) el análisis de la especiación; ii) el cálculo de los índices de saturación de las aguas en diferentes puntos del sistema; y iii) las modelizaciones hidrogeoquímicas inversas. De este modo se identifican y cuantifican, como se ha hecho en este trabajo, los procesos de precipitación/disolución de las distintas fases minerales involucradas en la evolución del sistema, así como los procesos de pérdida o ganancia de CO<sub>2</sub> y DIC, lo cual permite establecer el comportamiento del C en el Sistema.

**Fase IV:** esta fase, que se puede considerar opcional, consiste en **validar** si los procesos identificados previamente mediante la modelizaciones hidrogeoquímicas inversas son reales en el sistema geoquímico elegido. Para ello, se realizan las modelizaciones hidrogeoquímicas directas. En este sentido, los estudios petrográficos y mineralógicos de las rocas y de los filtros empleados en la toma de muestras de agua, particularmente mediante SEM+EDX, son de gran utilidad porque ayudan a confirmar o rechazar los procesos modelizados en la fase anterior.

En definitiva, el estudio integral o parcial de un sistema análogo a un almacenamiento geológico profundo de CO<sub>2</sub> o de uno o varios procesos naturales, también análogos a los que pueden ocurrir en un AGP de CO<sub>2</sub>, no debería confundirse con el estudio de caracterización de un sitio concreto elegido para un AGP de CO<sub>2</sub>, ya que los AANN deben aportar información acerca del comportamiento, a largo plazo, y los efectos subsecuentes de un AGP de CO<sub>2</sub>, es decir, sobre la seguridad, a largo plazo (10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> años) del sistema de almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Además, los sistemas y procesos análogos tienen gran interés para realizar demostraciones cualitativas de la seguridad de un AGP de CO<sub>2</sub> y de sus efectos sin necesidad de utilizar

códigos y modelos numéricos de evaluación del comportamiento de los mismos, como en el caso del escape de CO<sub>2</sub> estudiado en el Sistema Termal de Alicún de las Torres. En este sentido, hay que reconocer que estas demostraciones sobre la seguridad son también de gran interés para el gran público y para quienes tienen que tomar decisiones sobre la gestión práctica del CO<sub>2</sub> generado artificialmente.

Por último, los datos que se obtengan del estudio de un AN en concreto deben poder extrapolarse a sitios diferentes. Es decir, el estudio de un AN es aquél que proporciona información sobre el comportamiento de un almacenamiento, la cual, aunque derivada de un sitio determinado, es aplicable a otros diferentes.

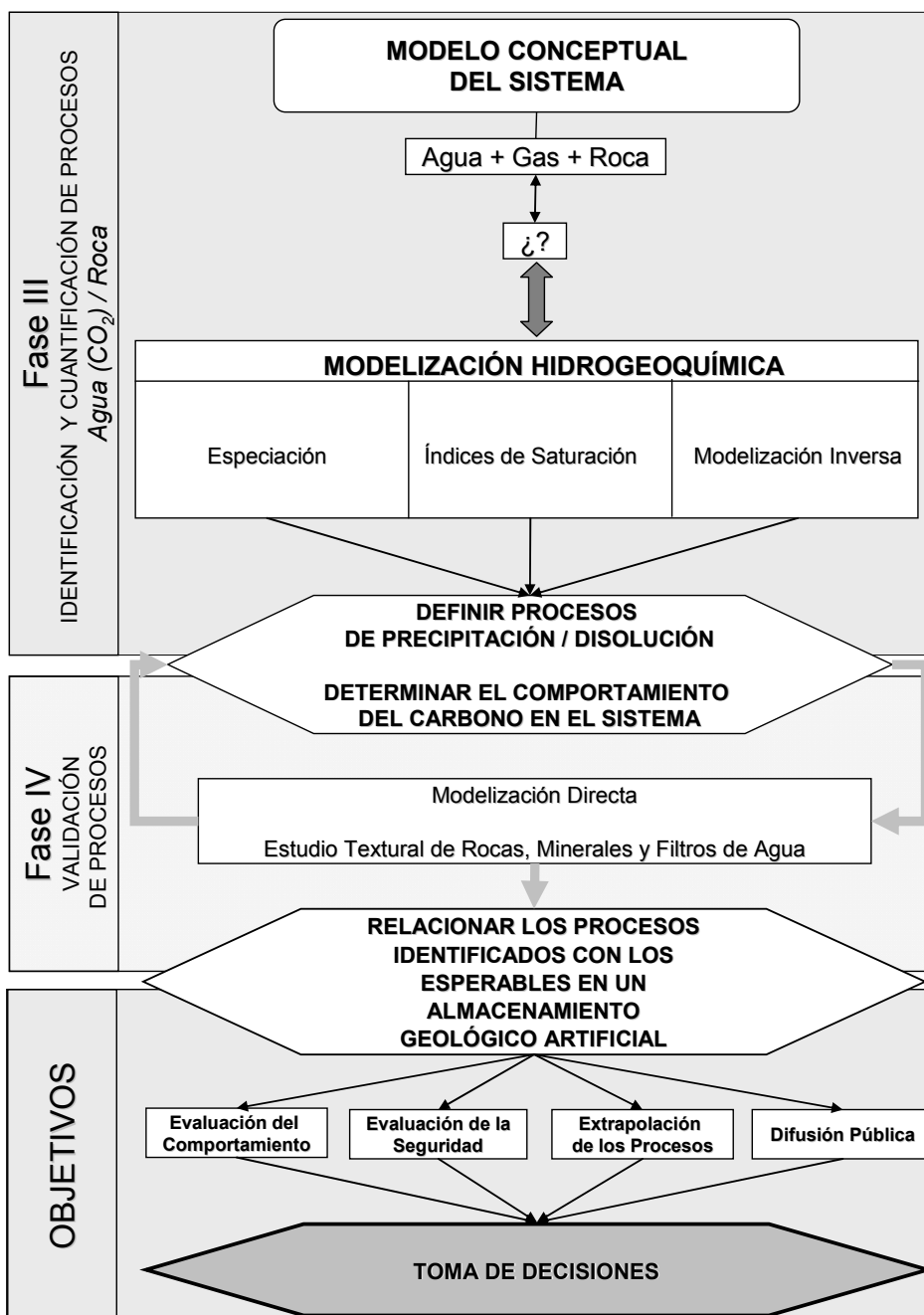


Fig. 6. 6. Fases III, IV y V de la metodología general propuesta aplicable al estudio de escapes de CO<sub>2</sub>

## 6. 4. REFERENCIAS

- Afsin, M.; Kuscü, I.; Elhatip, H.; Dirik, K. (2006) Hydrogeochemical properties of CO<sub>2</sub>-rich thermal-mineral waters in Kayseri (Central Anatolia), Turkey. *Environmental Geology*, 50, 24-36.
- Annunziatellis, A.; Beaubien, S. E.; Bigi, S.; Ciotoli, G.; Coltella, M.; Lombardi, S. (2008) Gas migration along fault systems and through the vadose zone in the Lateral caldera (central Italy): Implications for CO<sub>2</sub> geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, 353-372.
- Anzalone, E.; Ferreri, V.; Sprovieri, M.; D'Argenio, B. (2007) Travertines as hydrologic archives: The case of the Pontecagnano deposits (southern Italy) *Advances in Water Resources*, 30, 2159-2175.
- Auqué, L. F.; Acero, P.; Gimeno, M. J.; Gómez, J. B.; Asta, M. P. (2009) Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO<sub>2</sub> geologic storage. *Chemical Geology*, 268, 3-4, 324-336.
- Bachu, S., Gunter, W.D. y Perkins, E.H.. (1994) Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management*, 35, 269-279.
- Ball J.W.; Nordstrom D.K. (2001) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. US Geological Survey Open File Report 91-183, EE. UU.
- Beaubien, S.E.; Ciotoli, G.; Coombs, P.; Dictor, M-C.; Krüger, M.; Lombardi, S.; Pearce, J.M. and West, J.M. (2008): The impact of a naturally-occurring CO<sub>2</sub> gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Latera, Italy), *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2(3), 373-387.
- Beaubien, S. E.; Lombardi, S.; Ciotoli, G.; Annunziatellis, A.; Hatzianannis, G.; Metaxas, A.; Pearce, J. M.; Rubin, E. S.; Keith, D. W.; Gilboy, C. F.; Wilson, M.; Morris, T.; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005) Potential hazards of CO<sub>2</sub> leakage in storage systems--Learning from natural systems. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 7, 551-560.
- Benezeth, P.; Palmer, D. A.; Anovitz, L. M.; Horita, J. (2007) Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO<sub>2</sub>. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71, 4438-4455.
- Bjerrum, N. (1914) Die theorie der alkalischen und azidemetrischen Titrierung. *Sammlung chemischer und chem-technischer Vorträge*, 21, 1-128.
- Cerón, J. C.; Jimenez-Espinosa, R.; Pulido-Bosch, A. (2000a) Numerical analysis of hydrogeochemical data: a case study (Alto Guadalentin, southeast Spain) *Applied Geochemistry*, 15, 1053-1067.
- Cerón, J. C.; Martín-Vallejo, M.; García-Rossell, L. (2000b) CO<sub>2</sub>-rich thermomineral groundwater in the Betic Cordilleras, southeastern Spain: Genesis and tectonic implications. *Hydrogeology Journal*, 8, 209-217.
- Cerón, J. C.; Pulido-Bosch, A.; Bakalowicz, M. (1999) Application of Principal Components Analysis to the study of CO<sub>2</sub>-rich thermomineral waters in the aquifer system of Alto Guadalentin (Spain) *Hydrological Sciences Journal*, 44, 929-942.
- Condit, C. D.; Crumpler, L. S.; Rosar, E. C.; 1994. Thematic geological maps of the Springerville volcanic field, east-central Arizona. U. S. Geological Survey. Miscellaneous Investigation Series. Map I-2431, scale 1:100,000.
- Crumpler, L. S.; Aubele, J. C.; Condit, C. D.; 1994. Volcanoes and neotectonic characteristics of the Springerville volcanic field Arizona. In: Arizona Geological Society Guidebook, 45th field conference, Mogollon Slope, west-central New Mexico and east-central Arizona, 147-164.
- Doughy, C.; K. Pruess, S.M. Benson, S.D. Hovorka, P.R. Knox y C.T. Green. (2001) Capacity investigation of brine-bearing sands of the Frio Formation for geologic sequestration of CO<sub>2</sub>, Proceedings of First National Conference on Carbon Sequestration. Washington D.C.

- Espinosa, J.; Martín-Vivaldi, M.; Herrera, J. L.; Pérez, A.; (1973): Mapa Geológico de España 1:50.000 (Serie Magna). Hoja nº 976 (Mazarrón). Instituto Geológico y Minero de España.
- Etioppe, G.; Martinelli, G. (2002) Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129, 185–204.
- Etioppe, G.; Lombardi, S. (1995) Evidence for radon transport by carrier gas through faulted clays in Italy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 193, 291–300.
- Gaus, I.; Le Guern, C.; Pearce, J.; Pauwels, H.; Shepherd, T.; Hatzilynnis, G.; Metaxas, A.; Rubin, E. S.; Keith, D. W.; Gilboy, C. F.; Wilson, M.; Morris, T.; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005) Comparison of long-term geochemical interactions at two natural CO<sub>2</sub>-analogues: Montmiral (Southeast Basin, France) and Messokampos (Florina Basin, Greece) case studies. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 7, 561-569.
- Gibert, R. O.; Taberner, C.; Saez, A.; Giralt, S.; Alonso, R. N.; Edwards, R. L.; Pueyo, J. J. (2009) Igneous Origin of CO<sub>2</sub> in Ancient and Recent Hot-Spring Waters and Travertines from the Northern Argentinean Andes. *Journal of Sedimentary Research*, 79, 554-567.
- Jamtveit, B.; Hammer, O.; Andersson, C.; Dysthe, D. K.; Heldmann, J.; Vogel, M. L. (2006) Travertines from the Troll thermal springs, Svalbard. *Norwegian Journal of Geology*, 86, 387-395.
- Gombert, P. (2002) " Role of karstic dissolution in global carbon cycle." *Global and Planetary Change*, 33, 177-184.
- Haszeldine, R. S.; Quinn, O.; England, G.; Wilkinson, M.; Shipton, Z. K.; Evans, J. P.; Heath, J.; Crossey, L.; Ballentine, C. J.; Graham, C. (2005) Natural geochemical analogues for carbon dioxide storage in deep geological porous reservoirs, a United Kingdom perspective. *Oil and Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, 60, 33-49.
- Hawkins, D. G. (2004) No exit: thinking about leakage from geologic carbon storage sites. *Energy*, 29, 1571-1578.
- Hellevang, H.; Aagaard, P.; Oelkers, E. H.; Kvamme, B. (2005) Can dawsonite permanently trap CO<sub>2</sub>? *Environmental Science and Technology*, 39, 8281-8287.
- Holloway, S.; Pearce, J.M.; Ohsumi, T. and Hards, V.L. (2005) A review of natural CO<sub>2</sub> occurrences and releases and their relevance to CO<sub>2</sub> storage, BGS External Report CR/05/104, 117 pp.
- Kele, S.; Demeny, A.; Siklosy, Z.; Nemeth, T.; Toth, M.; Kovacs, M. B. (2008) Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalok, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sedimentary Geology*, 211, 53-72.
- Klusman, R. (2002): Identification of surface microseepage at the Rangely CO<sub>2</sub> EOR project, Colorado, Geological Society of America Annual Meeting, Denver, Colorado, October 29.
- Lafortune, S.; Moreira, M.; Agrinier, P.; Bonneville, A.; Schneider, H.; Catalette, H. (2009) Noble gases as tools for subsurface monitoring of CO<sub>2</sub> leakage. *Energy Procedia*, 1, 2185-2192.
- Le Guern, F.; Tazieff, H. and Faivre-Pierret, R.; (1982) An example of health hazard: people killed by gas during a phreatic eruption: Dieng Plateau (Java, Indonesia), February 20th 1979. *Bulletin Volcanologique*, 45(2), 153-156.
- Lombardi, S.; Pinti, D. L. (1992) <sup>222</sup>Rn behavior at the LATERA geothermal field (Northern Latium, Italy) *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 16, 2, 365-375
- Lombardo, M.; Calderoni, G.; D'Alessandro, L.; Miccadei, E. (2001) The travertine deposits of the upper Pescara valley (Central Abruzzi, Italy): A clue for the reconstruction of the late Quaternary palaeoenvironmental evolution of the area. *Global Change and Protected Areas*, 9, 459-464.
- Minissale, A. (2004) Origin, transport and discharge of CO<sub>2</sub> in central Italy. *Earth-Science Reviews*, 66, 89-141.
- Minissale, A.; Kerrick, D. M.; Magro, G.; Murrell, M. T.; Paladini, M.; Rihs, S.; Sturchio, N. C.; Tassi, F.; Vaselli, O. (2002) Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy):

- structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 203, 709-728,
- Moran, R (2007) Earthquakes at rangely oilfield en: [www.emporia.edu/earthsci/student/moran4/index.htm](http://www.emporia.edu/earthsci/student/moran4/index.htm)
- Morgan, C.D.; McClure, K.; Chidsey, T.C. and Alliss, R.G. (2005): Structure and reservoir characterization of Farnham Dome Field, Carbon County, Wyoming. Annual Meeting of Rocky Mountain Geologist, Denver, Colorado, 2005.
- Nordbotten, J. M.; Celia, M. A.; Bachu, S.; Dahle, H. K. (2005) Semianalytical solution for CO<sub>2</sub> leakage through an abandoned well. *Environmental Science and Technology*, 39, 602-611.
- Oldenburg, C. M. y Lewicki, J. L. (2006) On leakage and seepage of CO<sub>2</sub> from geologic storage sites into surface water. *Environmental Geology*, 50, 691-705.
- Orlic, B.; Schroot, B. M.; Wensaas, L.; Heggland, R.; Hatziyannis, G.; Nikolaou, N.; Poyatzi, E.; Rubin, E. S.; Keith, D. W.; Gilboy, C. F.; Wilson, M.; Morris, T.; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005) Predicting ground deformation due to CO<sub>2</sub> injection: Examples from Montmiral, France, Sleipner, Norway and Florina, Greece. *Greenhouse Gas Control Technologies*, , 1993-1996.
- Othman-Chande, M.; 1987. The Cameroon volcanic gas disaster: An analysis of a makeshift response. *Disasters*, 11(2): 96-101.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C.A.J. (1999) User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Research Investigations Report* 99-4259, 312 pp.
- Pearce, J. M.; 2003. Natural analogues for the storage of CO<sub>2</sub> in the geological environment. Report on field characterisation including soil gas surveys. Characterisation of oofshore shallow gas seeps, hydrochemistry and diagenetic studies. British Geological Survey External Report, CR/03/147.
- Pearce, J. M.; Czernichowski-Lauriol, I.; Lombardi, S.; Brune, S.; Nador, A.; Baker, J.; Pauwels, H.; Hatziyannis, G.; Beaubien, S.; Faber, E.; (2004) A review of natural CO<sub>2</sub> accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. In: Geological Storage of Carbon Dioxide (S. J. Baines and R. H. Worden Eds.) The Geological Society London, Special Publication 233, 30-41.
- Pérez del Villar, L.; Pelayo, M; Recreo, F. (2007) Análogos Naturales del Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub> (Fundamentos, ejemplos y aplicaciones para la predicción de riesgos y la evaluación del comportamiento a largo plazo). *Informes Técnicos CIEMAT* N° 1102, 84 pp.
- Pérez del Villar, L.; Martínez, R.; Vilanova, E.; Grandia, F.; Delgado, A.; Auqué, L. F. (2008) Análogos Naturales e Industriales de Almacenamiento y Escape de CO<sub>2</sub>: Implicaciones para su almacenamiento Geológico Definitivo. Memoria Ejecutiva PSE-1(2000)0-(2007)-6. Subproyecto: Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub>. *Informes Técnicos CIEMAT* N° 1151, 97 pp.
- Pérez Del Villar, L. et al. 2009. Memoria Científico-Técnica del periodo 2008-2009 del PSE-120000-2008-6 (PSS-120000-2008-31). Línea de Análogos Naturales: "Resultados preliminares del estudio de los análogos naturales estudiados en: la región de La Selva (Girona), Valle del Alto Guadentín (Murcia-Almería), Alicún de las Torres (Granada), Alhama de Aragón-Járaba (Zaragoza) y Castilla León. 550 pp.
- Prado, A. J.; Pérez del Villar, L.; Pelayo, M. y Recreo, F. (2008) Modelización del subsuelo de la Cuenca del Duero y selección de formaciones favorables para el almacenamiento de CO<sub>2</sub> en estado supercrítico. *Informes Técnicos CIEMAT*, 1130, 66 pp.
- Prado, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Pérez del Villar, L. (2010b) Modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica del Sistema Termal de Alicún de las Torres (Provincia de Granada) Hidroquímica Isotópica y gases en aguas. *Informes técnicos CIEMAT*. 1212,147pp.
- Przylibski, T. A. (2009) Geological factors controlling radon hazardous concentration in groundwater. *Geophysical Research Abstracts*, 11, EGU2009-6007.
- Quattrocchi, F.; Cantucci, B.; Cinti, D.; Galli, G.; Pizzino, L.; Sciarra, A.; Voltattorni, N. (2009) Continuous/discrete geochemical monitoring of CO<sub>2</sub> natural analogues and of Diffuse Degassing Structures (DDS): Hints for CO<sub>2</sub> storage sites geochemical monitoring protocol. *Energy Procedia*, 1, 2135-2142.

- Rauzi, S. L.; 1999. Carbon dioxide in the St. Johns-Springerville area, Apache County, Arizona. Arizona Geological Survey Open file Report 99-2.
- Reyes, E., Pérez del Villar, L., Delgado, A., Cortecchi, G., Núñez, R., Pelayo, M., Cózar, J.S. (1998) Carbonatation processes at the El Berrocal natural analogue granitic system (Spain): inferences from mineralogical and stable isotope studies. *Chem. Geol.* 150, 293-315.
- Riding, J. B. (2006) The IEA Weyburn CO<sub>2</sub> monitoring and storage project - Integrated results from Europe. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide: International Approaches to Reduce Anthropogenic Greenhouse Gas Emissions* 65, 223-230.
- Ruiz, C.; Recreo, F.; Prado, P.; Campos, R.; Pelayo, M.; de la Losa, A.; Hurtado, A.; Lomba, L.; Pérez del Villar, L.; Martínez, R.; Ortiz, G.; Sastre, J. (2007) Almacenamiento geológico de CO<sub>2</sub>. Criterios de selección de emplazamientos. *Informe Técnico CIEMAT*, 1085, 99 pp.
- Sirrine, G. K.; 1956. Geology of the Springerville-St Johns area, Apache County, Arizona. University of Texas, Austin. Unpublished PhD dissertation, 248 pp.
- Stevens, S.H.; Schoell, M.; Ballentine, C. and Hyman, D.M. (2004): Isotopic analysis of natural CO<sub>2</sub> fields: How long has nature stored CO<sub>2</sub>? In: (M. Wilson, T. Morris, J. Gale and K. Thambimuthu eds.) GHGT7, Proc. Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, B.C.; Canada, September 5-9, 2004, Volume II, pp. 1375-1379.
- Stevens, S. H. (2005) Natural CO<sub>2</sub> Fields as Analogs for Geologic CO<sub>2</sub> Storage. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*. Amsterdam: Elsevier Science, 687-697.
- Summers, J.; Smith, C.; Vetter, E.; Bergman, P.; Adams, E.; Akai, M.; Rubin, E. S.; Keith, D. W.; Gilboy, C. F.; Wilson, M.; Morris, T.; Gale, J.; Thambimuthu, K. (2005) Results of international field experiment on a natural CO<sub>2</sub> analogue. *Greenhouse Gas Control Technologies*, 7, 1475-1480.
- Uysal, I. T.; Feng, Y. X.; Zhao, J. X.; Isik, V.; Nuriel, P.; Golding, S. D. (2009) Hydrothermal CO<sub>2</sub> degassing in seismically active zones during the late Quaternary. *Chemical Geology*, 265, 442-454.
- Walspurger, S.; Cobden, P. D.; Haije, W. G.; Westerwaal, R.; Elzinga, G. D.; Safonova, O. V. (2010) In Situ XRD Detection of Reversible Dawsonite Formation on Alkali Promoted Alumina: A Cheap Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2461-2464.
- Watson, R. T.; Albritton, D.L.; Barker, T.; Bashmakov, I.A.; Canziani, O.; Christ, R.; Cubasch, U.; Davidson, O.; Gitay H.; Griggs, D.; Halsnaes, K.; Houghton, J.; House, J.; Kundzewicz, Z.; Lal, M.; Leary, N.; Magadza, C.; McCarthy, J. J.; Mitchell, J.F.B.; Moreira, J. R.; Munasinghe, M.; Noble, I.; Pachauri, R.; Pittock, B.; Prather, M.; Richels, R.G.; Robinson, J.B.; Sathaye, J.; Schneider, S.; Scholes, R.; Stocker, T.; Sundararaman, N.; Swart, R.; Taniguchi, T.; y Zhou D. (2001) *Climate Change* (2001) Synthesis report. (IPCC) 207 pp.
- Worden, R. H. (2006) Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO<sub>2</sub> storage for greenhouse gas reduction. *Marine and Petroleum Geology*, 23, 61-77.
- Zhongcheng, J.; Daoxian, Y. (1999) CO<sub>2</sub> source-sink in karst processes in karst areas of China. *Episodes*, 22,1, 33-35



## **7. CONCLUSIONES**





## 7. CONCLUSIONES

Dada la estructura que se le ha dado a este trabajo, las conclusiones se han clasificado de acuerdo con los aspectos tratados en el mismo, pero agrupándolas de tal manera que no suponga una mera nómina y repetición de las conclusiones ya expuestas en cada uno de los capítulos del trabajo. Los grupos de conclusiones establecidos están relacionados con:

**1º) LAS CARACTERISTICAS GENERALES DEL SISTEMA TERMAL ESTUDIADO.**

**2º) LOS PRINCIPALES PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA/CO<sub>2</sub>/ROCA QUE CONTROLAN LA EVOLUCIÓN DEL SISTEMA ESTUDIADO Y LAS PRINCIPALES ANALOGÍAS Y RELACIONES ENTRE ESTOS PROCESOS Y LOS QUE PUEDEN ESPERARSE EN UN AGP DE CO<sub>2</sub>.**

**3º) EL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA COMO POTENCIAL SUMIDERO DE C y/o CO<sub>2</sub>.**

**4º) LAS CONDICIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES BAJO LAS QUE SE FORMARON LOS TRAVERTINOS ASOCIADOS AL SISTEMA TERMAL.**

**5º) LA METODOLOGÍA GENERAL DE TRABAJO APLICABLE AL ESTUDIO DE ESCAPES DE CO<sub>2</sub> A PARTIR DE UN AGP.**

**6º) LA APLICACIÓN DEL ESTUDIO DE LOS AANN A LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO Y DE LA SEGURIDAD, A LARGO PLAZO, DE UN AGP DE CO<sub>2</sub>.**

**1º)** Por lo que se refiere a la **CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA** de Alicún de las Torres, se ha concluido que dicho sistema está caracterizado por la existencia de:

- a) Un acuífero carbonático profundo, entre 650 y 800 m, con altas concentraciones en DIC procedente fundamentalmente de la disolución de rocas carbonatadas y con una ligera proporción de C de origen edáfico.
- b) Un flujo general del agua que comienza fundamentalmente en el acuífero carbonático alpujárride, concretamente en la subunidad de Blanquizaes, perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza, y descarga en los manantiales de Alicún de las Torres, los cuales pertenecen a la Unidad Hidrogeológica de El Mencal (subunidad de

los Baños de Alicún). Los procesos de interacción agua/roca desarrollados a lo largo de este flujo hidráulico son los responsables de la evolución hidrogeoquímica de las aguas del Sistema Termal. No obstante, no se descarta la posible influencia de aguas procedentes del otro flujo de agua identificado en la zona, cuya zona de recarga está localizada en la subunidad de El Mencal y la de descarga en la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega.

- c) Dos tipos de gases fundamentales: CO<sub>2</sub>, que supone aproximadamente el 50 % de todos los gases disueltos en las aguas del Sistema y  $\approx$  el 4% de los gases libres, y una alta concentración de <sup>222</sup>Rn, por lo que la acumulación de estos dos tipos de gases en un espacio cerrado puede ser perjudicial para la salud. Esta es la razón de que el acceso al recinto en el que se encuentra el manantial principal esté totalmente restringido a personas especializadas y durante cortos lapsos de tiempo.
- d) Una importante formación de travertinos termogénicos asociados a dichos manantiales de agua enriquecida en DIC. Esta formación ocupa un área aproximada de 185,000 m<sup>2</sup> y se distribuye en 3 Unidades que comenzaron a precipitar hace, al menos,  $\approx$  216 ka. Así, la denominada Unidad Superior, con espesores que varían entre 40 y 50m, tiene una edad comprendida entre, al menos,  $216 \pm 45$  y  $\approx 122 \pm 6$  ka. A su vez, la denominada Unidad Inferior, que presenta espesores de entre 10m, en su zona central, y 40m, en la noroccidental, se formó durante aproximadamente 30ka y su edad está comprendida entre  $\approx 69.5$  y  $39 \pm 3$  ka. Por último, la denominada Unidad Intermedia, que alcanza un espesor máximo de 25 m en su zona central y un mínimo de 2m en sus bordes, fue la última en depositarse y tiene una edad comprendida entre  $\approx 25.2 \pm 2$  y  $5 \pm 0.5$  ka. El estudio petrológico y mineralógico de estos travertino fósiles y los que se están formando actualmente ha permitido establecer que la fracción carbonatada es exclusivamente calcítica, sin que se hayan observado evidencias importantes de procesos diagenéticos intensos. Además, el estudio geoestadístico de los datos obtenidos en las dos campañas de tomografía eléctrica realizadas sobre estas formaciones carbonáticas y de los datos de su porosidad ha permitido estimar la cantidad total de C retenido, en forma de CaCO<sub>3</sub>, por las 3 unidades de travertinos, cantidad que alcanza la cifra de 1,653,190 t.

2º) En relación con los principales **PROCESOS DE INTERACCIÓN AGUA/CO<sub>2</sub>/ROCA** se ha concluido que:

- a) **LA INCORPORACIÓN INICIAL DE CO<sub>2</sub>** atmosférico a las aguas de lluvia que recargan el Sistema producen su acidificación. Posteriormente, estas aguas se incorporan al Sistema, tras interaccionar con los suelos de la superficie, en el acuífero carbonático alpujárride, proceso por el que incorporan, además, una cantidad importante de CO<sub>2</sub> de origen edáfico. Este proceso de incorporación de CO<sub>2</sub> sería análogo al proceso de

inyección de CO<sub>2</sub> artificial en un acuífero salino profundo, donde se pretende almacenar el CO<sub>2</sub>.

- b) **LA DISOLUCIÓN DE LOS MATERIALES CARBONÁTICOS ALPUJÁRRIDES** se produce por la interacción de las aguas meteóricas acidificadas, consumiendo CO<sub>2</sub> e incorporando carbono inorgánico en forma de DIC. Esta forma de presentarse el C es la más habitual en las aguas de los acuíferos profundos, tal y como se ha descrito en el Capítulo 6.
- c) **EL PROCESO DE DEDOLOMITIZACIÓN** es el que controla las características hidrogeoquímicas de las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, el cual se ha descrito como el acoplamiento de varios procesos de disolución-precipitación, los cuales se producen en el orden siguiente: 1º) la disolución de los sulfatos de las rocas del Sistema (yeso y/o anhidrita); 2º) la disolución de la halita; 3ª) la precipitación de la calcita; y 4º) la disolución de la dolomita. La cuantificación de este proceso, mediante la modelización inversa realizada, y concretamente la relación entre la cantidad de calcita precipitada y de la dolomita disuelta, permite concluir dicho proceso tiene como resultado una disminución en la porosidad del acuífero, lo cual tiene importantes implicaciones a la hora de evaluar una formación carbonática análoga a la aquí estudiada como potencial almacén de CO<sub>2</sub>.
- d) **LA DESGASIFICACIÓN DE LAS AGUAS DEL SISTEMA** se produce al llegar éstas al sistema de fallas del Negratín, en el que encuentran una vía de escape relativamente rápida hacia la superficie, dando lugar a los manantiales termales de Alicún de las Torres y a la consecuente pérdida de CO<sub>2</sub>. Durante este ascenso disminuye la pCO<sub>2</sub> hasta equilibrarse con la atmosférica, liberándose así la mayor parte del DIC. Los contenidos elevados de <sup>222</sup>Rn medidos en los manantiales termales de Alicún de las Torres confirman la existencia de estos procesos de desgasificación de CO<sub>2</sub>. Este proceso es el análogo al que se produciría en un hipotético escape a través de fallas en un AGP de CO<sub>2</sub>.
- e) **LA PRECIPITACIÓN DE LOS TRAVERTINOS** se produce como consecuencia de la liberación del CO<sub>2</sub> de las aguas del Sistema, lo que origina, a su vez, un aumento brusco del valor del pH de las aguas, lo que favorece la rápida sobresaturación en calcita y la precipitación masiva de travertinos, proceso que conlleva el atrapamiento mineral de gran cantidad de C en forma de calcita. Este proceso es de gran importancia debido a que la existencia de este tipo de precipitados en las proximidades de un AGP de CO<sub>2</sub> puede servir de alerta natural ante un posible escape de CO<sub>2</sub>.

- f) **EL EFECTO FILTRO** que ejerce la calcita durante su precipitación frente a determinados elementos pesados, fundamentalmente Cr, V y Ni, es de gran importancia en la retención de los elementos tóxicos disueltos y transportados por las aguas ácidas, impidiéndose así la polución de aguas superficiales, suelos e incluso vegetales, en la medida que asimilen dichos elementos durante su crecimiento. La importancia principal de este proceso radica en que el  $\text{CO}_2$  de un AGP es un potente disolvente de elementos pesados, algunos tóxicos, que pueden ser transportados hasta la superficie por las aguas acidificadas, originando importantes procesos de polución medioambientales. Este proceso de contaminación quedaría, al menos atenuado, si las condiciones de las aguas cargadas con DIC permitieran la precipitación de travertinos.

3º) En cuanto al **COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA COMO SUMIDERO DE  $\text{CO}_2$**  se ha concluido que el principal proceso responsable de la variación en los contenidos de  $\text{CO}_2$  y en DIC de las aguas durante la evolución del Sistema Termal de Alicún de las Torres es el **de desgasificación o pérdida hacia la atmósfera de  $\text{CO}_2$**  y, en menor medida, las **reacciones de disolución y precipitación** de los carbonatos del manto de Blanquizaes. En consecuencia, el Sistema estudiado **no está actuando como un sumidero de  $\text{CO}_2$** , ya que, a pesar de que éste presenta un balance negativo de  $\text{CO}_2$ , lo que implica que se está retirando  $\text{CO}_2$  del acuífero, hay que señalar que la mayor parte del  $\text{CO}_2$  liberado lo hace directamente hacia la atmósfera. Sin embargo, conviene destacar que al menos un tramo del Sistema, concretamente el inicial, sí se puede considerar como un sumidero de  $\text{CO}_2$  ya que en él predominan los procesos de disolución, que son los que consumen  $\text{CO}_2$ , frente a los de desgasificación. Este detalle es de suma importancia a la hora de seleccionar un emplazamiento para un AGP de  $\text{CO}_2$ , ya que si se inyectara este gas en un sistema similar al aquí estudiado, pero cerrado para el  $\text{CO}_2$ , una parte importante del gas inyectado se consumiría durante los procesos de disolución de las rocas carbonáticas, actuando, en ese caso, como sumidero de  $\text{CO}_2$ .

4º) En lo concerniente a **LAS CONDICIONES PALEOCLIMÁTICAS Y PALEOAMBIENTALES** bajo las que se formaron los travertinos asociados al Sistema Termal de Alicún de las Torres, los datos isotópicos han permitido reconstruir las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales de la zona durante los últimos 225 ka. Este hecho supone un importante avance en el conocimiento paleoclimático de la zona, puesto que representa uno de los registros paleoclimáticos situado a latitudes más bajas de toda Europa para el periodo indicado. Así, durante este periodo se han identificado un total de doce etapas climáticas con diferentes condiciones de temperatura y humedad, los cuales se han clasificado en 4 escenarios climáticos diferentes. El estudio de las variaciones en las características de los travertinos durante estas 12 etapas identificadas ha permitido concluir, además, que sólo durante la denominada Terminación II (inicio del Eemense) existió una clara influencia de estas

condiciones ambientales sobre las características hidrogeoquímicas del Sistema y, por consiguiente, en las de los travertinos precipitados a partir de ellas.

**5º)** Respecto a **LA METODOLOGÍA GENERAL DE ESTUDIO DE LOS AANN DE ESCAPE DE CO<sub>2</sub> A PARTIR DE UN AGP** se ha propuesto una metodología general de trabajo dividida en cuatro fases, de las que las dos primeras deben concluir en el establecimiento de un modelo conceptual del sistema que permita identificar y cuantificar, en la medida de lo posible, los principales procesos de interacción agua/CO<sub>2</sub>/roca. Finalmente, estos procesos identificados y cuantificados deberán ser validados mediante modelizaciones hidrogeoquímicas directas y los resultados de los estudios texturales, mineralógicos y petrológicos de las rocas resultantes.

**6º)** Por último y para acabar con este capítulo de conclusiones generales, **EL ESTUDIO DE LOS AANN** es una herramienta potente para evaluar el comportamiento y la seguridad, a largo plazo, de un AGP de CO<sub>2</sub>, por lo que la realización este tipo de estudios es extremadamente conveniente antes de elegir un emplazamiento piloto o definitivo para inyectar CO<sub>2</sub>. En este sentido, y parafraseando la famosa frase de Hutton (1785) *“el presente es la clave del pasado”*, se puede decir que: *“el pasado es la clave del futuro”*.

En definitiva, el estudio integral o parcial de un sistema análogo a un almacenamiento geológico profundo de CO<sub>2</sub> o de uno o varios procesos naturales, también análogos a los que pueden ocurrir en un AGP de CO<sub>2</sub>, deben aportar información acerca del comportamiento, a largo plazo, y los efectos subsecuentes de un AGP de CO<sub>2</sub>, es decir, sobre la seguridad, a largo plazo del sistema de almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Además, los sistemas y procesos análogos tienen gran interés para realizar demostraciones cualitativas de la seguridad de un AGP de CO<sub>2</sub> y de sus efectos como en el caso del escape de CO<sub>2</sub> del Sistema Termal de Alicún de las Torres. En este sentido, conviene enfatizar que estas demostraciones sobre la seguridad son de gran interés para el gran público y para quienes tienen que tomar decisiones sobre la gestión del CO<sub>2</sub> generado artificialmente. Además, los datos que se obtengan del estudio de un AN deben de tener cierto carácter universal ya que debería poder extrapolarse a sitios diferentes. Es decir, el estudio de un AN es aquél que proporciona información sobre el comportamiento de un almacenamiento, la cual, aunque derivada de un sitio determinado, es aplicable a otros diferentes.



**ANEXOS**





# ÍNDICE ANEXOS

<b>Anexo 1. AGUAS .....</b>	<b>i</b>
<b>Anexo 1A. Muestras.....</b>	<b>ii</b>
<i>Muestras de aguas recogidas durante las campañas de Febrero y Septiembre de 2009 .....</i>	<i>ii</i>
<i>Propiedades Físico-Químicas analizadas en el campo .....</i>	<i>ii</i>
<i>Muestras de aguas de la base de datos del IGME .....</i>	<i>iii</i>
<b>Anexo 1B. Elementos Mayores .....</b>	<b>v</b>
<i>Cationes analizados en las muestras de agua (ppm) .....</i>	<i>v</i>
<i>Aniones analizados en las muestras de agua (ppm) .....</i>	<i>v</i>
<b>Anexo 1C. Elementos Menores .....</b>	<b>vi</b>
<b>Anexo 1D. Isótopos Estables .....</b>	<b>vii</b>
<i>Muestras tomadas en los manantiales termales de Alicún de las Torres.....</i>	<i>vii</i>
<i>Muestras tomadas en el resto del Sistema Termal.....</i>	<i>vii</i>
<b>Anexo 2. SÓLIDOS .....</b>	<b>ix</b>
<b>Anexo 2A. Elementos Mayores .....</b>	<b>x</b>
<i>Unidad Superior.....</i>	<i>x</i>
<i>Unidades Inferior e Intermedia .....</i>	<i>x</i>
<b>Anexo 2B. Elementos Menores Y Traza .....</b>	<b>xi</b>
<i>Unidad Superior .....</i>	<i>xi</i>
<i>Unidades Inferior e Intermedia .....</i>	<i>xii</i>
<b>Anexo 2C. Tierras Raras .....</b>	<b>xiv</b>
<i>Unidad Superior .....</i>	<i>xiv</i>
<i>Unidades Inferior e Intermedia .....</i>	<i>xv</i>
<b>Anexo 2D. Anova .....</b>	<b>xvi</b>
<b>Anexo 2E. Isótopos Estables.....</b>	<b>xxi</b>
<b>Anexo 3. GASES.....</b>	<b>xxv</b>
<b>Anexo 3A. Toma de Muestras de Gases Libres mediante las Ampollas de Vidrio..</b>	<b>xxvii</b>



# **Anexo 1. AGUAS**

## Anexo 1A. Muestras

*Muestras de aguas recogidas durante las campañas de Febrero y Septiembre de 2009*

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y	Observaciones	Topónimo
<b>Campaña de Febrero de 2009</b>						
<b>AI-35</b>	MCB	CO <sub>3</sub> <sup>==</sup>	490630	4151520	Manantial	Balneario
<b>Campaña de Septiembre de 2009</b>						
<b>G1</b>	BMP	Detrítico	496052	4147866	Sondeo	Gorafe
<b>G2</b>	BMP	Detrítico	494657	4148604	Sondeo	Gorafe
<b>G3</b>	BMP	Detrítico	494382	4150719	Sondeo	Gorafe
<b>LECH</b>	BHV	Carbonatos	495324	4141338	Sondeo	Gorafe
<b>ST</b>	BBQ	Carbonatos	495520	4133730	Manantial	Hernán Valle
<b>AI1</b>	MCB	Carbonatos	490630	4151520	Manantial	Balneario
<b>AI2</b>	MCB	Carbonatos	490659	4151527	Manantial	Balneario
<b>AI3</b>	MCB	Carbonatos	490618	4151466	Manantial	Balneario
<b>AI4</b>	MCB	Carbonatos	490595	4151438	Manantial	Balneario
<b>LaTeja</b>	MOT	Detrítico	490266	4150723	Fuente	Gorafe
<b>OI</b>	MOT	Carbonatos	484849	4152204	Fuente	Pedro Martínez
<b>ADT1</b>	MCB	Carbonatos	487759	4162420	Manantial	Alicún de las Torres
<b>VDT</b>	MFD	Detrítico	491073	4152473	Sondeo	Villan.de las Torres

*Propiedades Físico-Químicas analizadas en el campo*

Muestra	Pto.	Ph	Eh	T	Alcal.*	HCO3 (mg/l)	Cond (uS/cm)	O dis. (mg/l)
G-1	Pozo abastecimiento Gorafe	7.39	169.3	18.6	16.3	198.86	970	6.68
G-2	Pozo Jose	7.59	283.7	20.2	13.5	164.7	1344	2.99
AL-4	Magnesia	6.95	269.2	33.4	20.3	247.66	2190	5.03
AL-2	Fuente alta	6.72	221.9	34	19.8	241.56	2220	0.3
AL-3	Eucalipto	6.89	244	33.3	20.5	250.1	2200	2
OL-1	Olivares	7.27	286.7	15.9	18.1	220.82	698	7.68
ADT-1	Alicún de Ortega	7.2	279.5	22.8	15.6	190.32	2990	4.55
AL-1	Manantial	6.77	259.1	34	20.3	247.66	2190	0.4
LECH-1	Casa blanca	7.21	82.5	22	22.8	278.16	1422	3.65
HV-1	Hernan Valle	7.39	256.1	18.6	22.5	274.5	970	6.68
VDT	Pozo abastecimiento Villanueva	7.81	15.1	15.7	15.1	184.22	1050	2.23
TEJA	Fte. La teja	8	282.7	16.5	20.8	253.76	927	6.55
S.T	San Torcuato	7.61	296.1	17.7	22	268.4	502	5
G-3	Pozo Ignacio.	7.64	85.7	28.5	14.6	178.12	814	0.6

\* alcalinidad medida con 100ml de muestra y valorada con HCl 0.02

## Muestras de aguas de la base de datos del IGME

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
<b>BBQ-5</b>	BBQ	Carbonatos	522732	4135668
<b>BBQ-6</b>	BBQ	Carbonatos	522732	4135668
<b>BMP-21</b>	BMP	Detrítico	508900	4151100
<b>BMP-23</b>	BMP	Detrítico	508376	4151759
<b>BMP-28</b>	BMP	Detrítico	515300	4153224
<b>BNF-9</b>	BNF	Carbonatos	523207	4132327
<b>HV-1</b>	BHV	Carbonatos	494872	4135932
<b>HV-2</b>	BHV	Carbonatos	494872	4135932
<b>HV-3</b>	BHV	Carbonatos	494667	4136379
<b>HV-4</b>	BHV	Carbonatos	499561	4138534
<b>BBQ-12</b>	BBQ	Carbonatos	523243	4137735
<b>BBQ-14</b>	BBQ	Carbonatos	497324	4138442
<b>BMP-18</b>	BMP	Detrítico	518279	4148956
<b>BMP-27</b>	BMP	Detrítico	504900	4152900
<b>BMP-30</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-31</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-32</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-33</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-34</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-35</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-36</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-37</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-38</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-40</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-41</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-42</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-43</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-44</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-45</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-46</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-47</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-48</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-49</b>	BMP	Detrítico	514825	4153598
<b>BMP-50</b>	BMP	Detrítico	514028	4154054

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
<b>BMP-83</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-84</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-85</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-86</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-87</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-88</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-89</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-90</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-91</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-92</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-93</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-94</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-95</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-96</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-97</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BNF-10</b>	BNF	Carbonatos	523207	4132327
<b>BNF-11</b>	BNF	Carbonatos	523207	4132327
<b>BNF-12</b>	BNF	Carbonatos	519500	4132550
<b>BNF-13</b>	BNF	Carbonatos	519500	4132550
<b>BNF-14</b>	BNF	Carbonatos	520700	4133375
<b>BNF-7</b>	BNF	Carbonatos	523207	4132327
<b>BNF-8</b>	BNF	Carbonatos	523207	4132327
<b>BSB-2</b>	BSB	Carbonatos	503510	4128600
<b>BBQ-18</b>	BBQ	Carbonatos	516900	4142100
<b>BBQ-3</b>	BBQ	Carbonatos	495526	4133636
<b>BBQ-4</b>	BBQ	Carbonatos	520775	4135175
<b>BBQ-7</b>	BBQ	Carbonatos	521200	4135775
<b>BNF-15</b>	BNF	Carbonatos	504493	4133768
<b>BNF-16</b>	BNF	Carbonatos	504493	4133768
<b>BNF-6</b>	BNF	Carbonatos	516700	4131000
<b>BSB-10</b>	BSB	Carbonatos	513387	4133249
<b>BSB-11</b>	BSB	Carbonatos	517625	4135900
<b>BSB-12</b>	BSB	Carbonatos	513550	4135975
<b>BSB-13</b>	BSB	Carbonatos	517025	4136750

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
<b>MCB-19</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-21</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-24</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-26</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-27</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-28</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-29</b>	MCB	Carbonatos	487710	4155185
<b>MCB-8</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-9</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MFD-3</b>	MFD	Detrítico	487380	4148251
<b>MFD-4</b>	MFD	Detrítico	488390	4149852
<b>MFD-8</b>	MFD	Detrítico	486516	4145664
<b>MCB-1</b>	MCB	Carbonatos	487745	4162334
<b>MFD-10</b>	MFD	Detritico	490598	4147877
<b>MFD-11</b>	MFD	Detritico	491101	4153968
<b>MFD-12</b>	MFD	Detritico	493920	4158075
<b>MFD-7</b>	MFD	Detritico	486516	4145664
<b>MFD-9</b>	MFD	Detritico	487084	4147358
<b>MGH-1</b>	MGH	Detritico	491050	4160950
<b>MGH-2</b>	MGH	Detritico	491050	4160950
<b>MGH-3</b>	MGH	Detritico	491050	4160950
<b>MGH-4</b>	MGH	Detritico	488114	4162488
<b>BBQ-10</b>	BBQ	Cbtos	498799	4136870
<b>BBQ-17</b>	BBQ	Cbtos	509344	4141406
<b>BMP-1</b>	BMP	Detritico	503250	4137241
<b>BMP-10</b>	BMP	Detritico	506296	4142049
<b>BMP-11</b>	BMP	Detritico	504944	4142172
<b>BMP-12</b>	BMP	Detritico	498014	4142602
<b>BMP-15</b>	BMP	Detritico	501847	4143496
<b>BMP-16</b>	BMP	Detritico	502535	4144143
<b>BMP-24</b>	BMP	Detritico	502779	4151909
<b>BMP-29</b>	BMP	Detritico	511688	4153550
<b>BMP-3</b>	BMP	Detritico	503692	4138751
<b>BMP-4</b>	BMP	Detritico	500595	4139397

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
<b>BMP-52</b>	BMP	Detrítico	515437	4154184
<b>BMP-53</b>	BMP	Detrítico	515437	4154184
<b>BMP-54</b>	BMP	Detrítico	515437	4154184
<b>BMP-56</b>	BMP	Detrítico	515437	4154184
<b>BMP-57</b>	BMP	Detrítico	515437	4154184
<b>BMP-58</b>	BMP	Detrítico	515437	4154184
<b>BMP-63</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-64</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-65</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-66</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-67</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-68</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-69</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-70</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-71</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-72</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-73</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-74</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-75</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-76</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-77</b>	BMP	Detrítico	515559	4155140
<b>BMP-78</b>	BMP	Detrítico	515781	4155169
<b>BMP-79</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-80</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-81</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416
<b>BMP-82</b>	BMP	Detrítico	515337	4155416

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
<b>BSB-17</b>	BSB	Carbonatos	513875	4138900
<b>BSB-3</b>	BSB	Carbonatos	511100	4129400
<b>BSB-4</b>	BSB	Carbonatos	511100	4129400
<b>BSB-5</b>	BSB	Carbonatos	510075	4130075
<b>BSB-6</b>	BSB	Carbonatos	510500	4130200
<b>BSB-7</b>	BSB	Carbonatos	510582	4132571
<b>BSB-8</b>	BSB	Carbonatos	510582	4132571
<b>BSB-9</b>	BSB	Carbonatos	513387	4133249
<b>MFD-1</b>	MFD	Detrítico	486198	4145880
<b>Q-1</b>	BQU	Carbonatos	515600	4131150
<b>Q-10</b>	BQU	Carbonatos	510900	4136100
<b>Q-12</b>	BQU	Carbonatos	512650	4141000
<b>Q-2</b>	BQU	Carbonatos	508475	4131300
<b>Q-4</b>	BQU	Carbonatos	515125	4131800
<b>Q-5</b>	BQU	Carbonatos	516125	4132200
<b>Q-6</b>	BQU	Carbonatos	512400	4133900
<b>Q-7</b>	BQU	Carbonatos	511445	4134214
<b>Q-8</b>	BQU	Carbonatos	511445	4134214
<b>Q-9</b>	BQU	Carbonatos	512250	4134350
<b>MCB-10</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-11</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-12</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-14</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-15</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575
<b>MCB-17</b>	MCB	Carbonatos	490700	4151575

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
<b>BMP-5</b>	BMP	Detritico	500004	4139489
<b>BMP-51</b>	BMP	Detritico	503981	4154067
<b>BMP-6</b>	BMP	Detritico	495898	4139645
<b>BMP-7</b>	BMP	Detritico	500299	4141924
<b>BMP-8</b>	BMP	Detritico	506296	4142049
<b>BMP-9</b>	BMP	Detritico	506296	4142049
<b>MFD-2</b>	MFD	Detritico	486641	4146404
<b>MGH-5</b>	MGH	Detritico	487770	4162993
<b>MOT-2</b>	MOT	Detritico	484932	4152138
<b>O-1</b>	OTR	Otros	465755	4163229
<b>O-10</b>	OTR	Otros	468865	4162353
<b>O-11</b>	OTR	Otros	469689	4165987
<b>O-13</b>	OTR	Otros	469597	4167775
<b>O-14</b>	OTR	Otros	471525	4169000
<b>O-18</b>	OTR	Otros	478745	4161891
<b>O-20</b>	OTR	Otros	455193	4159149
<b>O-21</b>	OTR	Otros	455193	4159149
<b>O-24</b>	OTR	Otros	472778	4151738
<b>O-25</b>	OTR	Otros	472778	4151738
<b>O-26</b>	OTR	Otros	472778	4151738
<b>O-3</b>	OTR	Otros	465701	4161996
<b>O-4</b>	OTR	Otros	465135	4161290
<b>O-6</b>	OTR	Otros	464057	4161633
<b>O-7</b>	OTR	Otros	462713	4162810
<b>O-8</b>	OTR	Otros	463357	4164102
<b>O-9</b>	OTR	Otros	468579	4164265

## Anexo 1B. Elementos Mayores

Cationes analizados en las muestras de agua (ppm)

CATIONES						
Muestra	Ca	Na	Mg	K	Fe	Mn
G-1	122.02	22.01	58.95	2.94	<0,10	<0,05
G-2	162.06	55.50	91.86	2.97	<0,10	<0,05
G-3	76.97	56.01	46.28	2.01	0.18	<0,05
AL-1	429.80	52.33	124.87	2.62	<0,10	<0,05
AL-2	520.97	50.99	123.99	2.74	<0,10	<0,05
AL-3	438.43	50.35	125.54	2.67	<0,10	<0,05
AL-4	437.67	51.08	128.87	2.25	<0,10	<0,05
OL-1	95.00	50.88	11.31	<0,10	<0,10	<0,05
ADT-1	425.48	251.98	115.04	11.36	<0,10	<0,05
LECH-1	261.28	11.87	86.99	1.19	0.18	<0,05
HV-1	156.66	6.65	60.61	0.75	<0,10	<0,05
VDT-1	69.52	70.02	77.31	4.66	0.93	0.35
TEJA	98.39	53.66	33.25	1.22	<0,10	<0,05
S.T	58.56	7.74	37.98	0.52	<0,10	<0,05
AL35	401.35	50.45	119.38	5.13	0.02	0.52
1971	320.00	-	112.00	-	-	-
1982	340.00	-	97.00	-	-	-
1990	395.00	52.00	108.00	6.00	-	-
2007	360.60	51.00	105.00	4.30	-	-
Blanco	<0,10	<0,10	0.74	<0,10	<0,10	<0,05

Aniones analizados en las muestras de agua (ppm)

ANIONES					
Muestra	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	HCO <sub>3</sub> (mg/l)
G-1	262.01	84.70	0.43	11.45	198.86
G-2	553.69	68.30	0.68	13.36	164.70
G-3	275.87	27.90	0.51	12.06	178.12
AL-1	1182.95	78.20	2.25	11.98	247.66
AL-2	1181.30	91.30	2.23	12.14	241.56
AL-3	1178.00	83.10	2.22	12.21	250.10
AL-4	1192.85	79.40	2.24	12.29	247.66
OL-1	65.35	52.00	0.09	9.85	220.82
ADT-1	1175.11	321.00	2.02	12.06	190.32
LECH-1	632.88	18.70	2.06	10.00	278.16
HV-1	334.60	10.00	1.67	9.24	274.50
VDT-1	355.72	73.10	0.57	4.35	184.22
TEJA	169.62	85.30	1.80	14.20	253.76
S.T	50.84	15.50	0.19	7.94	268.40
AL35	1209.96	80.30	2.17	5.69	249.12
1971	1002.00	85.00	-	-	270.00
1982	1170.00	85.00	-	-	250.00
1990	1226.00	89.00	2.10	-	207.00
2007	1131.60	71.90	2.00	-	256.20
Blanco	-	-	-	-	-



## Anexo 1C. Elementos Menores

Muestra	Sr	Li	Ba	Si	Al(ppb)	Zn	Sc	Mo	Cr	U
G-1	2970.09	38.55	47.78	8.14	6.50	3.38	4.36	4.43	3.89	2.39
G-2	6337.03	44.71	18.87	9.59	14.09	5.07	4.97	7.59	2.72	3.43
G-3	5066.60	134.00	12.25	8.91	10.74	124.28	4.66	5.71	1.25	0.94
AL-1	7836.49	168.83	16.12	8.70	30.12	7.71	5.58	3.81	3.22	2.03
AL-2	8504.01	170.53	16.10	8.72	32.55	8.44	5.20	3.87	3.38	1.95
AL-3	8088.75	171.42	17.11		45.52	14.03	4.98	3.83	2.77	1.99
AL-4	7334.73	171.67	16.64	8.62	90.28	5.69	4.85	3.79	2.98	1.95
OL-1	522.24	10.52	106.35	6.10	13.61	6.81	3.34	0.33	2.23	0.76
ADT-1	7542.14	208.04	11.65	8.96	11.52	41.07	5.37	5.20	13.63	2.89
LECH-1	7766.29	11.18	13.14	6.60	9.30	111.74	4.29	14.14	0.68	0.84
HV-1	5873.42	7.57	18.84	6.53	3.41	43.95	3.62	12.86	60.71	3.97
VDT-1	3721.28	79.83	3.50	2.20	7.63	12.34	1.52	3.42	2.76	0.92
TEJA	7528.05	34.94	35.28	8.97	0.00	0.00	5.20	13.92	2.91	3.57
S.T	1121.98	3.80	64.08	4.59	6.67	9.71	2.63	1.98	0.28	2.62
AL35	9440.00	168.15	22.13	7.94	-	8.91	-	-	-	1.75
Blanco	-	-	0.00	0.01	-	0.00	0.10	0.22	0.00	0.00

Muestra	V	Mn	As	Co	Tl	Y	Cd	Cu	Be	Au
G-1	1.83	1.23	1.73	0.09	0.01	0.11	0.01	0.06	0.00	0.48
G-2	1.96	2.29	2.45	0.08	0.01	0.08	0.06	0.41	0.04	0.19
G-3	0.41	10.56	16.95	0.05	0.01	0.05	0.00	0.00	0.05	0.02
AL-1	1.42	0.60	0.34	0.23	0.17	0.11	0.07	0.05	0.04	0.03
AL-2	1.44	0.29	0.48	0.29	0.17	0.11	0.00	0.00	0.07	0.03
AL-3	1.39	1.26	0.31	0.23	0.15	0.11	0.02	0.00	0.00	0.04
AL-4	1.32	0.33	0.60	0.25	0.16	0.12	0.00	0.00	0.01	0.06
OL-1	2.39	0.90	0.54	0.11	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.10
ADT-1	5.17	0.88	1.33	0.28	0.25	0.16	0.00	0.39	0.09	0.61
LECH-1	0.16	11.06	1.45	0.23	0.07	0.20	0.11	16.85	0.07	0.00
HV-1	18.80	0.17	5.40	0.09	0.34	0.06	0.06	0.00	0.00	0.39
VDT-1	0.84	370.25	0.08	0.07	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02
TEJA	1.63	0.21	0.97	0.04	0.10	0.42	0.01	0.00	0.00	0.07
S.T	0.07	0.67	0.40	0.03	0.31	0.01	0.03	0.00	0.01	0.02
AL35	N.D.	N.D.	1.24	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	1.26	N.D.	N.D.
Blanco	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.10	0.00	0.01

Muestra	Pb	Th	Bi	Ni	Se	In	Sn	Sb	B
G-1	0.00	0.08	0.01	0.00	6.20	0.00	0.00	0.00	N.D.
G-2	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
G-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
AL-1	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
AL-2	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
AL-3	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
AL-4	0.00	0.03	0.02	6.99	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
OL-1	0.00	0.00	0.02	0.00	3.66	0.00	0.00	0.00	N.D.
ADT-1	0.00	0.08	0.03	0.00	5.77	0.00	0.00	0.00	N.D.
LECH-1	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
HV-1	1.30	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
VDT-1	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
TEJA	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
S.T	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	N.D.
AL35	0.09	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	121.70
Blanco	0.00	0.00	0.01	0.00	1.97	0.00	0.00	0.00	N.D.

## Anexo 1D. Isótopos Estables

MUESTRA	FECHA	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (V-SMOW)	$\delta\text{D} \text{‰}$ (V-SMOW)	MUESTRA	FECHA	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (V-SMOW)	$\delta\text{D} \text{‰}$ (V-SMOW)
Manantial	05/2006		-8.39		Manantial	12/2007	-3.29	-8.01	-59.62
Manantial	05/2006	-6.18	-8.12	-59.31	Manantial	01/2008	-3.33	-8.20	-58.31
Manantial	05/2006	-6.99	-8.38	-59.79	Manantial	01/2008	-3.19	-8.62	-60.45
Manantial	06/2006	-6.77	-8.33	-63.16	Manantial	02/2008	-2.76	-8.16	-59.34
Manantial	06/2006	-5.44	-8.25	-56.29	Manantial	02/2008	-2.88	-7.82	-58.56
Manantial	06/2006	-6.92	-8.27	-54.71	Manantial	03/2008	-2.84	-8.25	-61.43
Manantial	06/2006	-5.57	-8.36	-61.08	Manantial	04/2008	-2.03	-8.62	-61.28
Manantial	07/2006	-7.16	-8.36	-60.22	Manantial	04/2008	-2.79	-8.63	-61.55
Manantial	07/2006	-5.52	-8.37	-60.34	Manantial	06/2008	-2.29	-8.41	-59.62
Manantial	08/2006	-7.11	-8.25	-59.15	Manantial	10/2008	-4.34		
Manantial	08/2006	-6.39	-8.34	-59.67	Manantial	11/2008	-4.33		
Manantial	08/2006	-6.71	-8.20	-55.37	Manantial	03/2009	-4.46		
Manantial	09/2006	-6.61	-8.31		Manantial	05/2009	-4.49		
Manantial	10/2006	-6.88	-8.34	-56.85	Manantial	08/2009	-4.48		
Manantial	11/2006	-6.82	-8.38	-56.84	Manantial	04/2009	-4.61		
Manantial	12/2006	-6.20	-8.39	-56.87	Manantial	08/2008	-4.51		
Manantial	12/2006	-6.22	-8.41	-59.73	Manantial	07/2008	-3.67		
Manantial	02/2007	-6.14	-8.40	-55.89	AL-35	02/2009	-4.92		
Manantial	03/2007	-6.04	-8.35	-56.71	M. ALTO	07/2009	-4.43		
Manantial	03/2007	-6.35	-8.43	-62.32	EUCA.	07/2009	-4.30		
Manantial	08/2007		-8.27	-58.15	NACIM.	07/2009	-4.51		
Manantial	08/2007		-7.66	-56.41	MAGN.	07/2009	-4.22		
Manantial	08/2007		-8.30	-57.93	AL-1	09/2009	-5.10	-7.47	-55.72
Manantial	09/2007		-8.39	-61.79	AL-2	09/2009	-5.37	-7.15	-54.15
Manantial	10/2007		-8.38	-59.82	AL-3	09/2009	-5.06	-6.47	-51.81
Manantial	10/2007		-8.39	-61.49	AL-4	09/2009	-4.40	-7.22	-52.95
Manantial	10/2007		-8.49	-57.59	AL-1(b)	09/2009	-5.24	-8.58	-58.65
Manantial	10/2007	-2.84	-8.26	-60.50	AL-2(b)	09/2009	-5.27	-8.04	-53.91
Manantial	11/2007	-2.68	-8.35	-60.40	AL-3(b)	09/2009	-4.92	-7.69	-51.82
Manantial	11/2007	-3.39	-8.45	-59.55	AL-4(b)	/09/2009	-4.69	-8.20	-57.77

Muestras tomadas en los manantiales termales de Alicún de las Torres.

Muestras tomadas en el resto del Sistema Termal

MUESTRA	FECHA	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ (V-PDB) DIC	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ (V-SMOW)	$\delta\text{D} \text{‰}$ (V-SMOW)
ADT-1	10/11/2009	-5.24	-6.38	-54.95
G-1	10/11/2009	-9.41	-6.90	-55.44
G-2	10/11/2009	-8.05	-5.96	-52.29
G-3	10/11/2009	-8.79	-8.53	-63.58
VDT-1	10/11/2009	-11.56	-7.32	-54.48
HV-1	10/11/2009	-6.14	-7.31	-58.98
LECH-1	10/11/2009	-5.46	-7.61	-57.23
OL-1	10/11/2009	-10.04	-5.54	-47.30
S.T.	10/11/2009	-8.99	-7.89	-58.94
TEJA	10/11/2009	-10.30	-7.22	-50.62
T-1	10/11/2009	-4.04	-8.73	-64.56
T-2	11/11/2009	-4.31	-8.80	-64.54
T-3	12/11/2009	-3.57	-8.88	-58.77
T-4	13/11/2009	-3.39	-8.98	-62.74

T-5	14/11/2009	-3.15	-9.00	-58.28
T-6	15/11/2009	-3.05	-8.27	-55.50
Casa Blanca	10/05/2006	-6.30	-8.43	-61.04
Casa Blanca	10/05/2006	-7.27	-8.43	-61.04
Casa Blanca	16/10/2007	-6.66	-8.79	-67.33
Casa Blanca	31/05/2007	-6.48	-7.89	-65.69
CASA BLANCA	09/07/2009	-3.63		
CASA BLANCA	09/07/2009	-3.63		
CASA BLANCA	09/07/2009	-1.28		

## **Anexo 2. SÓLIDOS**

## Anexo 2A. Elementos Mayores

Unidad Superior

Muestra	Fe	Mn	Al	Mg	K	Na	Ca
S1-10	0.027	<0.001	<0.001	0.223	0.015	0.032	39.298
S1-90	0.022	<0.001	<0.001	0.198	0.022	0.048	39.178
S1-170	0.025	<0.001	<0.001	0.246	0.018	0.029	39.235
S1-230	0.040	<0.001	<0.001	0.233	0.025	0.020	38.842
S1-260	0.024	<0.001	<0.001	0.263	0.023	0.033	38.920
S1-330	0.017	<0.001	<0.001	0.289	0.059	0.165	38.755
S1-360	0.038	<0.001	<0.001	0.272	0.041	0.055	38.660
S1-440	0.016	<0.001	<0.001	0.276	0.021	0.090	36.210
S5-50	0.115	0.002	0.215	0.310	0.105	0.038	39.254
S5-100	0.066	0.001	0.140	0.277	0.163	0.046	38.634
S5-150	0.117	0.004	<0.001	0.308	0.152	0.043	32.498
S5-200	0.697	0.003	<0.001	0.219	0.029	0.021	32.082
S5-250	0.115	0.016	<0.001	0.311	0.135	0.030	32.134
S5-300	0.164	0.005	<0.001	0.351	0.151	0.038	34.087
S5-350	0.219	0.006	<0.001	0.360	0.152	0.027	36.660
S5-400	0.201	0.004	0.276	0.260	0.091	0.017	36.956
S5-450	0.262	0.006	0.654	0.326	0.199	0.044	32.379
S5-500	0.269	0.008	0.616	0.380	0.182	0.027	32.292
S5-550	0.094	0.004	0.200	0.401	0.077	0.019	39.520
S5-600	0.184	0.007	0.425	0.422	0.129	0.022	34.124
S5-650	0.102	0.003	0.125	0.411	0.047	0.020	32.528
S6-0	0.057	0.003	0.914	0.259	0.043	0.014	31.688
S6-50	0.013	0.002	<0.001	0.289	0.017	0.013	37.651
S6-100	0.134	0.070	0.266	0.316	0.091	0.020	26.871
S6-150	0.015	0.002	<0.001	0.251	0.016	0.011	34.541
S6-200	0.060	0.005	0.112	0.358	0.049	0.016	34.987
S6-250	0.154	0.008	0.306	0.367	0.172	0.038	31.447
S6-300	0.019	0.043	<0.001	0.340	0.383	0.032	20.992
S6-350	0.062	0.006	0.116	0.342	0.058	0.018	25.832
S6-400	0.020	0.004	<0.001	0.239	0.022	0.010	20.756
S6-450	<0.010	0.004	<0.001	0.277	0.016	0.013	29.191
S6-500	<0.010	0.004	<0.001	0.259	0.016	0.012	34.610

Unidades Inferior e Intermedia

Muestra	Fe	Mn	Al	Mg	K	Na	Ca
I2-0	<0.010	0.006	<0.001	0.346	0.022	0.016	37.195
I2-50	<0.010	0.006	<0.001	0.366	0.020	0.016	39.793
I2-100	<0.010	0.006	<0.001	0.376	0.019	0.015	36.859
I2-150	<0.010	0.007	<0.001	0.398	0.022	0.018	36.868
I2-200	<0.010	0.007	<0.001	0.402	0.021	0.017	35.875
I2-250	<0.010	0.008	<0.001	0.402	0.019	0.017	28.323
I2-350	0.010	0.008	<0.001	0.421	0.023	0.018	31.996
I2-400	<0.010	0.007	<0.001	0.404	0.020	0.016	37.507
I2-450	<0.010	0.008	<0.001	0.432	0.020	0.017	34.748
I2-500	<0.010	0.008	<0.001	0.411	0.021	0.016	38.990
I3-0	<0.010	0.008	<0.001	0.444	0.023	0.019	35.676

<b>I3-50</b>	<0.010	0.011	<0.001	0.442	0.022	0.021	36.263
<b>I3-100</b>	0.010	0.008	<0.001	0.422	0.023	0.018	35.675
<b>I3-150</b>	<0.010	0.009	<0.001	0.444	0.025	0.022	37.598
<b>I3-200</b>	0.010	0.010	<0.001	0.449	0.027	0.024	28.568
<b>I3-250</b>	0.035	0.009	<0.001	0.474	0.037	0.022	23.990
<b>I3-300</b>	<0.010	0.011	<0.001	0.437	0.026	0.023	36.012
<b>I3-350</b>	0.012	0.011	<0.001	0.476	0.031	0.026	32.868
<b>M1-0</b>	0.010	0.005	<0.001	0.435	0.020	0.025	38.619
<b>M1-50</b>	<0.010	0.054	<0.001	0.452	0.019	0.025	34.609
<b>M1-100</b>	0.250	0.019	0.635	0.385	0.110	0.025	33.808
<b>M1-150</b>	0.020	0.006	<0.001	0.393	0.025	0.016	35.937
<b>M1-200</b>	<0.010	0.006	<0.001	0.369	0.017	0.014	32.661
<b>M1-300</b>	0.020	0.057	<0.001	0.433	0.024	0.019	35.325
<b>M1-350</b>	0.017	0.006	<0.001	0.458	0.023	0.023	37.350
<b>M1-400</b>	<0.010	0.006	<0.001	0.427	0.019	0.025	33.707

## Anexo 2B. Elementos Menores Y Traza

Unidad Superior

ID	Sr	Cr	V	Ni	Ba	As	Zn	Li
<b>S1-10</b>	717.880	836.409	284.501	51.284	17.854	20.966	10.638	5.023
<b>S1-90</b>	606.158	870.233	292.436	54.716	7.036	25.581	6.674	4.572
<b>S1-170</b>	636.494	829.177	281.582	52.729	5.201	23.600	11.072	4.475
<b>S1-230</b>	588.160	820.678	278.732	51.399	28.633	30.434	11.880	4.768
<b>S1-260</b>	830.362	797.084	271.962	49.404	11.779	28.384	21.656	4.406
<b>S1-330</b>	1253.202	809.748	273.095	50.316	12.522	26.078	14.204	3.695
<b>S1-360</b>	736.117	846.799	287.668	52.239	4.152	34.392	26.199	4.312
<b>S1-440</b>	960.267	810.551	275.573	51.236	16.060	32.035	10.908	3.652
<b>S5-50</b>	844.677	778.908	265.050	49.544	89.098	27.898	16.319	7.836
<b>S5-100</b>	914.467	804.550	272.307	49.586	57.728	27.901	15.356	6.190
<b>S5-150</b>	942.544	867.453	299.815	49.486	194.620	32.388	18.552	7.988
<b>S5-200</b>	954.261	841.937	290.065	50.707	58.590	41.334	16.930	3.887
<b>S5-250</b>	943.581	818.864	281.984	52.918	39.449	27.941	32.091	6.708
<b>S5-300</b>	1098.216	878.889	302.514	49.473	46.050	32.262	44.597	7.278
<b>S5-350</b>	1333.086	862.297	296.799	49.179	31.665	29.210	28.236	7.820
<b>S5-400</b>	666.624	861.786	297.272	52.464	172.677	29.813	27.054	6.948
<b>S5-450</b>	815.279	832.390	292.664	49.452	143.822	26.116	28.203	9.872
<b>S5-500</b>	884.105	921.314	314.678	47.787	34.125	35.865	29.395	9.328
<b>S5-550</b>	1427.532	913.636	310.789	48.593	42.627	34.164	30.001	5.866
<b>S5-600</b>	1358.021	941.709	326.659	50.072	44.569	33.123	33.270	7.466
<b>S5-650</b>	1685.234	919.095	312.925	47.832	27.345	36.856	31.398	4.824
<b>S6-0</b>	1049.993	923.527	315.448	47.878	15.007	44.913	20.198	3.860
<b>S6-50</b>	1289.289	903.923	312.210	48.105	5.605	42.854	15.545	3.010
<b>S6-100</b>	1150.578	938.606	323.737	49.716	18.302	37.569	12.305	5.347
<b>S6-150</b>	1159.653	919.541	312.455	48.136	30.337	48.389	14.313	3.002
<b>S6-200</b>	1155.134	830.564	286.931	48.089	81.688	38.858	14.887	3.970
<b>S6-250</b>	1372.121	878.927	302.605	48.074	29.011	30.249	18.688	6.295
<b>S6-300</b>	1705.223	801.066	275.471	48.643	17.548	35.959	8.453	3.881
<b>S6-350</b>	1150.007	795.798	270.151	44.728	36.688	28.091	15.268	5.034
<b>S6-400</b>	963.447	783.898	268.328	45.277	16.236	34.675	29.229	2.417
<b>S6-450</b>	1049.705	773.007	265.909	46.040	11.652	29.877	13.510	2.191
<b>S6-500</b>	1063.195	774.351	262.535	45.051	17.354	36.713	16.916	2.087

Unidades Inferior e Intermedia

ID	Sr	Cr	V	Ni	Ba	As	Zn	Li
I2-0	1088.266	724.195	246.237	43.128	9.008	35.103	5.236	1.882
I2-50	1190.360	749.937	251.962	44.424	9.448	37.218	42.392	1.696
I2-100	1140.235	744.063	255.591	44.022	81.261	38.349	4.646	1.766
I2-150	1283.604	750.657	257.051	43.240	10.161	38.591	2.283	1.886
I2-200	1386.603	708.974	240.574	43.016	12.363	38.848	12.170	1.823
I2-250	1280.878	729.712	248.650	43.858	14.612	32.896	12.127	2.051
I2-350	1540.976	732.171	251.094	43.702	13.826	35.420	6.794	1.887
I2-400	1295.160	751.474	253.387	43.772	13.133	36.112	6.777	1.663
I2-450	1600.687	762.314	256.485	46.943	19.927	38.093	15.796	1.853
I2-500	1524.734	727.529	246.373	47.570	32.315	32.589	18.206	1.767
I3-0	1703.302	733.757	248.570	43.298	15.479	30.532	21.142	2.173
I3-50	1927.793	723.810	246.325	43.743	19.525	34.837	29.067	1.819
I3-100	1492.114	742.655	251.347	42.417	12.975	36.934	18.714	1.991
I3-150	1672.627	731.595	247.607	43.572	18.432	36.888	23.184	2.025
I3-200	1716.536	700.878	240.002	43.267	18.030	41.122	20.988	2.488
I3-250	1655.446	706.621	243.461	43.005	20.700	32.515	19.689	3.153
I3-300	1732.485	713.903	241.962	42.621	18.676	37.594	16.905	2.005
I3-350	1817.845	704.774	239.635	43.288	18.695	25.911	13.728	2.549
M1-0	2024.394	781.606	262.867	45.394	143.753	40.015	13.893	2.770
M1-50	1790.568	749.091	256.462	44.644	19.577	37.545	10.816	2.814
M1-100	948.920	705.642	240.598	50.406	81.576	16.369	22.379	5.667
M1-150	1565.389	723.941	243.781	44.361	16.365	24.673	12.411	2.252
M1-200	1022.845	728.051	247.461	42.815	4.419	30.032	10.068	1.839
M1-300	1559.515	668.469	225.878	42.647	15.233	21.119	15.277	2.646
M1-350	1674.356	703.814	238.601	41.847	14.383	25.001	17.414	2.385
M1-400	1638.252	660.926	224.532	42.395	18.378	21.849	12.943	2.009

ID	Sc	Co	Cu	Rb	Pb	Tl	Y	Ga	U
S1-10	1.471	2.335	1.406	0.246	1.034	0.606	0.130	0.185	0.123
S1-90	1.464	2.241	1.301	0.216	0.380	0.896	0.077	0.096	0.085
S1-170	1.667	2.310	1.783	0.370	0.591	0.385	0.122	0.158	0.126
S1-230	2.224	2.402	1.346	0.644	1.058	0.287	0.330	0.186	0.151
S1-260	1.354	2.505	1.771	0.312	0.575	0.581	0.170	0.157	0.197
S1-330	1.101	2.194	1.412	0.265	0.271	0.708	0.129	0.143	0.207
S1-360	1.804	2.650	1.654	0.675	0.619	0.605	0.279	0.211	0.204
S1-440	1.080	2.407	1.670	0.135	0.540	0.650	0.078	0.080	0.217
S5-50	4.826	2.567	2.338	3.436	1.148	0.215	0.696	0.552	0.159
S5-100	3.409	2.438	1.674	2.234	0.599	0.284	0.438	0.307	0.144
S5-150	7.081	2.863	2.412	4.206	1.322	0.288	1.046	0.764	0.200
S5-200	1.561	2.358	1.279	0.493	0.454	0.182	0.146	0.170	0.156
S5-250	7.188	4.112	2.829	3.908	1.314	0.364	1.058	0.795	0.275
S5-300	8.032	3.130	3.349	4.344	1.849	0.373	1.229	0.908	0.328
S5-350	8.175	2.766	2.492	5.058	1.383	0.378	1.190	0.868	0.283
S5-400	8.257	2.862	5.230	4.843	2.039	0.339	1.024	0.834	0.249
S5-450	12.543	2.815	2.267	8.000	2.015	0.397	1.676	1.566	0.362
S5-500	12.526	3.233	3.117	7.646	7.209	0.357	1.874	1.342	0.377
S5-550	6.173	2.421	2.124	3.319	1.553	0.683	0.891	0.589	0.309
S5-600	10.861	2.896	2.557	6.157	1.934	0.381	1.393	1.062	0.290
S5-650	5.248	2.368	1.923	2.741	0.826	0.443	0.612	0.532	0.320
S6-0	2.825	2.351	2.392	1.586	0.685	0.129	0.342	0.328	0.263
S6-50	0.765	2.049	1.605	0.218	0.585	0.134	0.135	0.150	0.259
S6-100	5.827	2.660	2.316	3.654	0.892	0.318	0.769	0.726	0.308
S6-150	0.956	2.090	2.591	0.275	0.725	0.248	0.096	0.175	0.243
S6-200	2.519	2.504	6.637	1.322	0.716	0.135	0.262	0.252	0.226
S6-250	5.423	2.562	2.347	3.680	3.025	0.364	1.169	0.705	0.273
S6-300	1.002	2.074	1.308	0.485	0.343	0.795	0.138	0.175	0.475
S6-350	2.914	2.081	1.925	1.478	0.665	0.371	0.440	0.338	0.407

<b>S6-400</b>	1.517	1.984	1.598	0.374	0.793	0.212	0.156	0.148	0.206
<b>S6-450</b>	1.015	1.805	1.326	0.094	0.767	0.286	0.057	0.095	0.216
<b>S6-500</b>	1.144	1.866	1.457	0.077	0.249	0.229	0.061	0.151	0.209

ID	Sc	Co	Cu	Rb	Pb	Tl	Y	Ga	U
<b>I2-0</b>	1.033	1.788	1.235	0.047	0.374	0.368	0.045	0.116	0.248
<b>I2-50</b>	0.921	1.769	2.788	0.086	0.617	0.290	0.065	0.081	0.408
<b>I2-100</b>	1.016	1.753	4.678	0.046	0.544	0.514	0.067	0.133	0.259
<b>I2-150</b>	0.914	1.696	1.248	0.121	0.689	0.255	0.063	0.126	0.316
<b>I2-200</b>	1.046	1.695	1.057	0.049	0.284	0.861	0.056	0.161	0.369
<b>I2-250</b>	0.761	1.833	1.661	0.030	0.589	0.907	0.048	0.124	0.309
<b>I2-350</b>	1.068	1.806	0.989	0.155	0.329	1.129	0.065	0.139	0.362
<b>I2-400</b>	0.487	1.674	1.040	0.031	0.402	1.114	0.036	0.086	0.289
<b>I2-450</b>	0.822	1.673	2.040	0.044	0.669	0.863	0.074	0.066	0.351
<b>I2-500</b>	1.097	1.771	1.739	0.132	1.343	0.758	0.107	0.097	0.372
<b>I3-0</b>	1.037	1.745	0.198	0.109	0.145	1.750	0.090	0.093	0.381
<b>I3-50</b>	0.747	1.863	0.217	0.070	0.883	1.332	0.087	0.090	0.505
<b>I3-100</b>	0.950	1.783	0.333	0.196	0.283	2.060	0.079	0.126	0.309
<b>I3-150</b>	0.941	1.761	0.322	0.202	0.248	1.584	0.090	0.132	0.350
<b>I3-200</b>	0.958	1.668	0.388	0.277	0.327	0.833	0.097	0.169	0.526
<b>I3-250</b>	1.558	1.829	0.660	0.818	0.433	0.864	0.219	0.206	0.410
<b>I3-300</b>	0.896	1.580	0.250	0.162	0.187	0.825	0.096	0.092	0.618
<b>I3-350</b>	1.249	1.806	0.312	0.290	0.151	0.557	0.149	0.159	0.455
<b>M1-0</b>	1.326	1.774	1.492	0.166	0.632	2.970	0.104	0.134	0.528
<b>M1-50</b>	0.982	1.775	1.326	0.121	0.376	2.039	0.096	0.114	0.464
<b>M1-100</b>	5.381	3.910	2.484	5.021	1.903	0.494	1.390	0.916	0.288
<b>M1-150</b>	1.573	1.963	1.086	0.503	0.363	1.217	0.185	0.174	0.348
<b>M1-200</b>	1.005	1.914	1.249	0.098	0.308	0.387	0.073	0.087	0.210
<b>M1-300</b>	1.365	1.783	1.388	0.308	0.699	2.278	0.137	0.163	0.356
<b>M1-350</b>	1.366	1.796	1.140	0.324	0.463	1.118	0.098	0.110	0.326
<b>M1-400</b>	0.870	1.784	1.065	0.049	0.576	0.699	0.062	0.068	0.347

ID	Zr	W	Th	Mo	Be	Cs	Nb	Sn	Hf	Ta
<b>S1-10</b>	0.108	0.000	0.078	0.071	0.000	0.000	0.007	0.000	0.005	0.000
<b>S1-90</b>	0.036	0.000	0.032	0.038	0.000	0.000	0.002	0.129	0.003	0.000
<b>S1-170</b>	0.078	0.000	0.039	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>S1-230</b>	0.179	0.000	0.088	0.100	0.000	0.000	0.011	0.498	0.006	0.000
<b>S1-260</b>	0.048	0.000	0.065	0.106	0.091	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000
<b>S1-330</b>	0.025	0.000	0.033	0.095	0.036	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
<b>S1-360</b>	0.083	0.000	0.051	0.108	0.000	0.000	0.009	0.000	0.012	0.000
<b>S1-440</b>	0.018	0.000	0.021	0.169	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>S5-50</b>	0.334	0.000	0.223	0.814	0.108	0.000	0.048	0.000	0.010	0.000
<b>S5-100</b>	0.160	0.000	0.173	0.744	0.000	0.000	0.016	0.000	0.006	0.000
<b>S5-150</b>	0.664	0.000	0.426	0.292	0.112	0.000	0.047	0.000	0.032	0.000
<b>S5-200</b>	0.081	0.213	0.115	0.138	0.186	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000
<b>S5-250</b>	0.516	0.000	0.399	0.390	0.224	0.000	0.044	0.000	0.019	0.000
<b>S5-300</b>	0.636	0.000	0.519	0.619	0.285	0.000	0.075	0.119	0.025	0.000
<b>S5-350</b>	0.522	0.000	0.513	0.271	0.237	0.151	0.065	0.040	0.027	0.000
<b>S5-400</b>	1.310	0.000	0.431	0.361	0.246	0.000	0.286	0.093	0.048	0.000
<b>S5-450</b>	1.083	0.000	0.824	0.251	0.223	1.721	0.160	0.000	0.038	0.000
<b>S5-500</b>	1.394	0.000	0.754	0.073	0.338	0.849	0.129	0.043	0.039	0.000
<b>S5-550</b>	1.855	0.000	0.420	0.077	0.121	0.000	0.176	0.167	0.034	0.000
<b>S5-600</b>	1.129	0.000	0.489	0.103	0.421	0.788	0.164	0.000	0.058	0.000
<b>S5-650</b>	1.237	0.000	0.248	0.100	0.155	0.000	0.264	0.000	0.031	0.000
<b>S6-0</b>	0.222	0.000	0.137	0.162	0.012	0.000	0.075	0.000	0.006	0.000
<b>S6-50</b>	0.002	0.000	0.052	0.090	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
<b>S6-100</b>	0.635	0.000	0.270	0.188	0.247	0.000	0.075	0.111	0.021	0.000
<b>S6-150</b>	0.015	0.000	0.064	0.043	0.030	0.000	0.003	0.138	0.002	0.000
<b>S6-200</b>	0.156	0.000	0.095	0.321	0.038	0.000	0.012	0.000	0.005	0.000



## Anexo 2B. Elementos Menores y Traza

<b>S6-250</b>	0.540	0.000	0.349	0.249	0.248	0.000	0.093	0.000	0.031	0.000
<b>S6-300</b>	0.021	0.000	0.096	0.460	0.000	0.000	0.009	0.000	0.001	0.000
<b>S6-350</b>	0.246	0.000	0.175	0.107	0.081	0.000	0.028	0.000	0.016	0.000
<b>S6-400</b>	0.107	0.000	0.053	0.016	0.079	0.000	0.009	0.000	0.010	0.000
<b>S6-450</b>	0.017	0.000	0.024	0.069	0.035	0.000	0.485	0.137	0.003	0.000
<b>S6-500</b>	0.026	0.000	0.018	0.039	0.000	0.000	0.002	0.502	0.003	0.000

ID	Zr	W	Th	Mo	Be	Cs	Nb	Sn	Hf	Ta
<b>I2-0</b>	0.001	0.000	0.009	0.037	0.000	0.000	0.027	0.000	0.003	0.000
<b>I2-50</b>	0.008	0.000	0.015	0.108	0.019	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000
<b>I2-100</b>	0.000	0.000	0.014	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>I2-150</b>	0.047	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000
<b>I2-200</b>	0.007	0.000	0.015	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000
<b>I2-250</b>	0.007	0.000	0.008	0.013	0.021	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
<b>I2-350</b>	0.013	0.000	0.013	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
<b>I2-400</b>	0.006	0.000	0.011	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
<b>I2-450</b>	0.007	0.000	0.011	0.012	0.000	0.000	0.005	0.000	0.008	0.000
<b>I2-500</b>	0.017	0.000	0.013	0.000	0.063	0.000	0.008	0.000	0.006	0.000
<b>I3-0</b>	0.018	0.000	0.008	0.073	0.013	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
<b>I3-50</b>	0.015	0.000	0.002	0.039	0.054	0.000	0.018	0.000	0.008	0.000
<b>I3-100</b>	0.021	0.000	0.015	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
<b>I3-150</b>	0.051	0.000	0.014	0.020	0.045	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
<b>I3-200</b>	0.045	0.000	0.015	0.016	0.000	0.000	0.026	0.000	0.006	0.000
<b>I3-250</b>	0.312	0.000	0.063	0.064	0.040	0.000	0.023	0.000	0.005	0.000
<b>I3-300</b>	0.018	0.000	0.020	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
<b>I3-350</b>	0.071	0.000	0.025	0.017	0.043	0.000	0.006	0.000	0.010	0.000
<b>M1-0</b>	0.033	0.000	0.028	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
<b>M1-50</b>	0.039	0.000	0.025	0.010	0.081	0.000	0.003	0.000	0.006	0.000
<b>M1-100</b>	1.137	0.000	0.541	0.325	0.175	0.602	0.209	0.073	0.063	0.000
<b>M1-150</b>	0.137	0.000	0.113	0.062	0.000	0.000	0.021	0.000	0.007	0.000
<b>M1-200</b>	0.058	15.097	0.029	0.123	0.000	0.000	0.004	0.293	0.000	0.051
<b>M1-300</b>	0.110	0.000	0.038	0.005	0.000	0.000	0.066	0.000	0.005	0.000
<b>M1-350</b>	0.063	0.000	0.035	0.067	0.000	0.000	0.000	0.083	0.007	0.000
<b>M1-400</b>	0.012	0.000	0.021	0.018	0.024	0.000	0.000	0.038	0.002	0.000

## Anexo 2C. Tierras Raras

Unidad Superior

Mues.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE
<b>S1-10</b>	1.435	0.247	0.032	0.136	0.020	0.008	0.026	0.004	0.026	0.004	0.006	0.001	0.006	0.001	1.952
<b>S1-90</b>	1.077	0.094	0.015	0.029	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003	0.002	0.005	0.002	0.012	0.002	1.242
<b>S1-170</b>	1.404	0.248	0.035	0.076	0.025	0.004	0.019	0.003	0.013	0.003	0.011	0.002	0.012	0.002	1.857
<b>S1-230</b>	1.625	0.646	0.093	0.343	0.064	0.024	0.045	0.008	0.042	0.009	0.023	0.004	0.024	0.003	2.953
<b>S1-260</b>	1.474	0.293	0.042	0.095	0.019	0.009	0.024	0.004	0.025	0.005	0.013	0.002	0.011	0.002	2.018
<b>S1-330</b>	1.316	0.128	0.020	0.065	0.014	0.006	0.013	0.003	0.016	0.004	0.008	0.001	0.009	0.001	1.604
<b>S1-360</b>	1.240	0.482	0.053	0.254	0.039	0.011	0.053	0.006	0.037	0.010	0.024	0.003	0.024	0.003	2.239
<b>S1-440</b>	1.088	0.146	0.016	0.024	0.015	0.002	0.010	0.001	0.010	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	1.315
<b>S5-50</b>	1.993	1.852	0.240	0.790	0.156	0.079	0.139	0.022	0.100	0.020	0.051	0.008	0.063	0.009	5.522
<b>S5-100</b>	1.560	1.106	0.136	0.520	0.108	0.042	0.109	0.012	0.071	0.016	0.031	0.004	0.024	0.004	3.743
<b>S5-150</b>	2.521	2.922	0.368	1.457	0.262	0.151	0.254	0.030	0.182	0.034	0.096	0.014	0.076	0.015	8.382
<b>S5-200</b>	1.146	0.280	0.032	0.151	0.019	0.025	0.024	0.004	0.022	0.005	0.013	0.002	0.014	0.002	1.739
<b>S5-250</b>	2.357	2.739	0.314	1.258	0.230	0.063	0.196	0.029	0.192	0.036	0.090	0.013	0.077	0.009	7.603
<b>S5-300</b>	2.631	3.130	0.407	1.581	0.307	0.079	0.272	0.044	0.217	0.043	0.103	0.017	0.114	0.015	8.960
<b>S5-350</b>	2.725	3.241	0.414	1.570	0.323	0.085	0.270	0.040	0.229	0.049	0.109	0.013	0.083	0.012	9.163

<b>S5-400</b>	2.974	2.899	0.315	1.293	0.189	0.137	0.195	0.029	0.148	0.035	0.088	0.014	0.087	0.011	8.414
<b>S5-450</b>	4.054	5.282	0.618	2.680	0.509	0.150	0.444	0.070	0.347	0.067	0.143	0.021	0.153	0.021	14.559
<b>S5-500</b>	3.598	4.421	0.608	2.244	0.489	0.108	0.442	0.058	0.302	0.061	0.190	0.029	0.140	0.016	12.706
<b>S5-550</b>	2.205	2.113	0.272	0.907	0.169	0.057	0.155	0.031	0.182	0.029	0.079	0.009	0.057	0.009	6.274
<b>S5-600</b>	2.852	3.144	0.401	1.612	0.331	0.084	0.264	0.044	0.239	0.048	0.118	0.018	0.090	0.014	9.259
<b>S5-650</b>	1.782	1.537	0.175	0.719	0.144	0.034	0.122	0.015	0.081	0.017	0.043	0.007	0.040	0.005	4.721
<b>S6-0</b>	1.492	0.894	0.120	0.422	0.084	0.021	0.066	0.012	0.056	0.014	0.038	0.006	0.034	0.005	3.264
<b>S6-50</b>	1.501	0.509	0.065	0.136	0.011	0.001	0.014	0.002	0.009	0.002	0.006	0.001	0.006	0.001	2.264
<b>S6-100</b>	2.038	1.878	0.233	0.983	0.190	0.031	0.215	0.024	0.135	0.026	0.069	0.009	0.067	0.009	5.907
<b>S6-150</b>	1.129	0.182	0.019	0.072	0.017	0.016	0.020	0.002	0.009	0.003	0.005	0.001	0.005	0.001	1.481
<b>S6-200</b>	1.405	0.628	0.086	0.320	0.056	0.050	0.072	0.008	0.027	0.006	0.016	0.002	0.014	0.003	2.693
<b>S6-250</b>	2.722	2.835	0.350	1.517	0.360	0.073	0.255	0.038	0.211	0.038	0.103	0.013	0.088	0.015	8.618
<b>S6-300</b>	1.273	0.234	0.032	0.139	0.026	0.003	0.020	0.003	0.020	0.005	0.013	0.002	0.010	0.002	1.782
<b>S6-350</b>	1.674	0.897	0.116	0.419	0.103	0.041	0.090	0.012	0.079	0.017	0.048	0.007	0.036	0.007	3.546
<b>S6-400</b>	1.362	0.304	0.035	0.194	0.047	0.020	0.018	0.004	0.028	0.008	0.024	0.002	0.000	0.000	2.046
<b>S6-450</b>	1.228	0.058	0.004	0.014	0.002	0.012	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.324
<b>S6-500</b>	1.152	0.061	0.009	0.043	0.007	0.011	0.004	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.291

Unidades Inferior e Intermedia

Mues.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	REE
<b>I2-0</b>	1.090	0.026	0.004	0.022	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001	0.005	0.000	0.002	0.000	1.155
<b>I2-50</b>	1.148	0.132	0.023	0.055	0.004	0.011	0.006	0.001	0.009	0.002	0.006	0.001	0.005	0.001	1.404
<b>I2-100</b>	1.091	0.068	0.012	0.030	0.005	0.033	0.011	0.001	0.007	0.001	0.004	0.001	0.012	0.002	1.278
<b>I2-150</b>	1.137	0.071	0.018	0.060	0.023	0.004	0.011	0.002	0.005	0.001	0.005	0.001	0.006	0.001	1.345
<b>I2-200</b>	1.070	0.044	0.007	0.018	0.000	0.004	0.008	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.153
<b>I2-250</b>	1.044	0.023	0.004	0.000	0.001	0.008	0.002	0.000	0.006	0.001	0.008	0.001	0.005	0.001	1.104
<b>I2-350</b>	1.081	0.064	0.008	0.019	0.024	0.007	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.208
<b>I2-400</b>	1.157	0.111	0.002	0.026	0.011	0.013	0.003	0.000	0.006	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	1.335
<b>I2-450</b>	1.116	0.092	0.006	0.008	0.000	0.008	0.000	0.001	0.002	0.001	0.008	0.000	0.004	0.000	1.246
<b>I2-500</b>	1.125	0.126	0.023	0.038	0.019	0.015	0.019	0.003	0.011	0.003	0.005	0.000	0.007	0.001	1.395
<b>I3-0</b>	0.105	0.073	0.011	0.040	0.012	0.016	0.004	0.000	0.004	0.000	0.003	0.000	0.011	0.000	0.279
<b>I3-50</b>	0.089	0.086	0.009	0.036	0.003	0.009	0.011	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.007	0.000	0.257
<b>I3-100</b>	0.121	0.109	0.020	0.068	0.015	0.015	0.009	0.000	0.009	0.001	0.009	0.000	0.005	0.002	0.383
<b>I3-150</b>	0.121	0.118	0.016	0.038	0.016	0.004	0.013	0.000	0.009	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.338
<b>I3-200</b>	0.119	0.091	0.015	0.090	0.005	0.020	0.006	0.001	0.010	0.000	0.010	0.000	0.009	0.001	0.377
<b>I3-250</b>	0.314	0.501	0.070	0.341	0.038	0.027	0.055	0.005	0.033	0.008	0.023	0.002	0.014	0.004	1.435
<b>I3-300</b>	0.231	0.274	0.012	0.031	0.004	0.013	0.012	0.001	0.017	0.004	0.007	0.000	0.023	0.000	0.629
<b>I3-350</b>	0.196	0.236	0.019	0.064	0.014	0.015	0.016	0.003	0.017	0.003	0.012	0.002	0.009	0.002	0.608
<b>M1-0</b>	1.225	0.126	0.017	0.033	0.005	0.077	0.013	0.001	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.508
<b>M1-50</b>	1.123	0.076	0.015	0.058	0.017	0.017	0.016	0.003	0.013	0.002	0.006	0.001	0.006	0.000	1.353
<b>M1-100</b>	2.973	3.427	0.503	1.878	0.460	0.177	0.329	0.050	0.312	0.068	0.145	0.030	0.149	0.025	10.526
<b>M1-150</b>	1.230	0.375	0.046	0.157	0.046	0.012	0.173	0.005	0.024	0.005	0.008	0.001	0.017	0.004	2.103
<b>M1-200</b>	1.111	0.090	0.007	0.017	0.000	0.011	0.002	0.000	0.006	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	1.245
<b>M1-300</b>	1.187	0.268	0.037	0.096	0.020	0.012	0.026	0.004	0.013	0.003	0.007	0.001	0.008	0.001	1.683
<b>M1-350</b>	1.193	0.177	0.019	0.076	0.030	0.013	0.012	0.002	0.014	0.003	0.005	0.001	0.005	0.001	1.551
<b>M1-400</b>	1.093	0.033	0.005	0.019	0.007	0.011	0.008	0.001	0.009	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	1.199
<b>N-F</b>	<b>2.158</b>	<b>2.292</b>	<b>0.000</b>	<b>1.797</b>	<b>0.001</b>	<b>0.000</b>	<b>0.001</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>6.250</b>
<b>Pam</b>	<b>0.039</b>	<b>0.006</b>	<b>0.007</b>	<b>0.034</b>	<b>0.008</b>	<b>0.000</b>	<b>0.011</b>	<b>0.002</b>	<b>0.019</b>	<b>0.006</b>	<b>0.020</b>	<b>0.003</b>	<b>0.025</b>	<b>0.004</b>	<b>0.184</b>
<b>PAAS</b>	<b>38.0</b>	<b>80.0</b>	<b>8.9</b>	<b>32.0</b>	<b>5.6</b>	<b>1.1</b>	<b>4.7</b>	<b>0.8</b>	<b>4.4</b>	<b>1.0</b>	<b>2.9</b>	<b>0.5</b>	<b>2.8</b>	<b>0.5</b>	<b>183.2</b>

## Anexo 2D. Anova

Resultados del Test de Games-Howell para el contenido en Ca. En dicha tabla aparece las diferencias de las medias en los diferentes perfiles, y la estimación con una confianza al 95% de la diferencia entre las concentraciones de Ca entre cada pareja de perfiles. Los valores estadísticamente diferentes aparecen indicados en negrita y con un \*

Variable dependiente	(I) N°de Perfil	(J) N°de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza (95%) Límite inferior	Límite superior
<b>Ca</b>	S-1	S-5	<b>3,779701*</b>	0.89	<b>0.01</b>	0.92	6.64
		S-6	<b>8,767610*</b>	1.75	<b>0.00</b>	2.77	14.76
		I-2	2.82204	1.14	0.21	-1.06	6.70
		I-3	5.30585	1.70	0.11	-0.99	11.60
		M-1	<b>3,384980*</b>	0.79	<b>0.01</b>	0.66	6.11
	S-5	S-1	<b>-3,779701*</b>	0.89	<b>0.01</b>	-6.64	-0.92
		S-6	4.98791	1.90	0.15	-1.22	11.20
		I-2	-0.95766	1.35	0.98	-5.25	3.34
		I-3	1.52615	1.85	0.96	-4.86	7.91
		M-1	-0.39472	1.08	1.00	-3.80	3.01
	S-6	S-1	<b>-8,767610*</b>	1.75	<b>0.00</b>	-14.76	-2.77
		S-5	-4.98791	1.90	0.15	-11.20	1.22
		I-2	-5.94557	2.03	0.08	-12.45	0.56
		I-3	-3.46176	2.39	0.70	-11.13	4.21
		M-1	-5.38263	1.86	0.10	-11.53	0.76
	I-2	S-1	-2.82204	1.14	0.21	-6.70	1.06
		S-5	0.95766	1.35	0.98	-3.34	5.25
		S-6	5.94557	2.03	0.08	-0.56	12.45
		I-3	2.48381	1.98	0.80	-4.14	9.11
		M-1	0.56294	1.29	1.00	-3.63	4.76
	I-3	S-1	-5.30585	1.70	0.11	-11.60	0.99
		S-5	-1.52615	1.85	0.96	-7.91	4.86
		S-6	3.46176	2.39	0.70	-4.21	11.13
		I-2	-2.48381	1.98	0.80	-9.11	4.14
		M-1	-1.92087	1.81	0.88	-8.28	4.43
	M-1	S-1	<b>-3,384980*</b>	0.79	<b>0.01</b>	-6.11	-0.66
		S-5	0.39472	1.08	1.00	-3.01	3.80
		S-6	5.38263	1.86	0.10	-0.76	11.53
		I-2	-0.56294	1.29	1.00	-4.76	3.63
		I-3	1.92087	1.81	0.88	-4.43	8.28

\*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Resultados del Test de Games-Howell para el contenido en Mg. En dicha tabla aparece las diferencias de las medias en los diferentes perfiles, y la estimación con una confianza al 95% de la diferencia entre las concentraciones de Mg entre cada pareja de perfiles. Los valores estadísticamente diferentes aparecen indicados en negrita y con un \*

Variable dependiente	(I) N° de Perfil	(J) N° de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza (95%) Límite inferior	Límite superior
<b>Mg</b>	S-1	S-5	<b>-,083403*</b>	0.02	<b>0.01</b>	-0.15	-0.02
		S-6	-0.04974	0.02	0.11	-0.11	0.01
		I-2	<b>-,145622*</b>	0.01	<b>0.00</b>	-0.19	-0.10
		I-3	<b>-,198334*</b>	0.01	<b>0.00</b>	-0.24	-0.16
		M-1	<b>-,168788*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.22	-0.12
	S-5	S-1	<b>,083403*</b>	0.02	<b>0.01</b>	0.02	0.15
		S-6	0.03366	0.02	0.65	-0.04	0.10
		I-2	<b>-,062219*</b>	0.02	<b>0.04</b>	-0.12	0.00
		I-3	<b>-,114932*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.17	-0.06
		M-1	<b>-,085386*</b>	0.02	<b>0.01</b>	-0.15	-0.02
	S-6	S-1	0.04974	0.02	0.11	-0.01	0.11

		S-5	-0.03366	0.02	0.65	-0.10	0.04
		I-2	<b>-,095877*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.15	-0.04
		I-3	<b>-,148590*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.20	-0.10
		M-1	<b>-,119044*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.18	-0.06
	I-2	S-1	<b>,145622*</b>	0.01	<b>0.00</b>	0.10	0.19
		S-5	<b>,062219*</b>	0.02	<b>0.04</b>	0.00	0.12
		S-6	<b>,095877*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.04	0.15
		I-3	<b>-,052713*</b>	0.01	<b>0.00</b>	-0.09	-0.02
		M-1	-0.02317	0.01	0.59	-0.07	0.02
	I-3	S-1	<b>,198334*</b>	0.01	<b>0.00</b>	0.16	0.24
		S-5	<b>,114932*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.06	0.17
		S-6	<b>,148590*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.10	0.20
		I-2	<b>,052713*</b>	0.01	<b>0.00</b>	0.02	0.09
		M-1	0.02955	0.01	0.30	-0.02	0.07
	M-1	S-1	<b>,168788*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.12	0.22
		S-5	<b>,085386*</b>	0.02	<b>0.01</b>	0.02	0.15
		S-6	<b>,119044*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.06	0.18
		I-2	0.02317	0.01	0.59	-0.02	0.07
		I-3	-0.02955	0.01	0.30	-0.07	0.02

\*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Resultados del Test de Games-Howell para el contenido en AI. En dicha tabla aparece las diferencias de las medias en los diferentes perfiles, y la estimación con una confianza al 95% de la diferencia entre las concentraciones de AI entre cada pareja de perfiles. Los valores estadísticamente diferentes aparecen indicados en negrita y con un \*

Variable dependiente	(I) N° de Perfil	(J) N° de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza (95%)	
						Límite inferior	Límite superior
<b>AI</b>	S-1	S-5	-0.20382	0.06	0.07	-0.42	0.01
		S-6	-0.15578	0.08	0.47	-0.44	0.13
		I-2	0.00000	0.00	.	0.00	0.00
		I-3	0.00000	0.00	.	0.00	0.00
		M-1	-0.07942	0.08	0.90	-0.38	0.22
	S-5	S-1	0.20382	0.06	0.07	-0.01	0.42
		S-6	0.04804	0.11	1.00	-0.28	0.38
		I-2	0.20382	0.06	0.07	-0.01	0.42
		I-3	0.20382	0.06	0.07	-0.01	0.42
		M-1	0.12440	0.10	0.82	-0.21	0.46
	S-6	S-1	0.15578	0.08	0.47	-0.13	0.44
		S-5	-0.04804	0.11	1.00	-0.38	0.28
		I-2	0.15578	0.08	0.47	-0.13	0.44
		I-3	0.15578	0.08	0.47	-0.13	0.44
		M-1	0.07636	0.11	0.98	-0.29	0.44
	I-2	S-1	0.00000	0.00	.	0.00	0.00
		S-5	-0.20382	0.06	0.07	-0.42	0.01
		S-6	-0.15578	0.08	0.47	-0.44	0.13
		I-3	0.00000	0.00	.	0.00	0.00
		M-1	-0.07942	0.08	0.90	-0.38	0.22
	I-3	S-1	0.00000	0.00	.	0.00	0.00
		S-5	-0.20382	0.06	0.07	-0.42	0.01
		S-6	-0.15578	0.08	0.47	-0.44	0.13
		I-2	0.00000	0.00	.	0.00	0.00
		M-1	-0.07942	0.08	0.90	-0.38	0.22
	M-1	S-1	0.07942	0.08	0.90	-0.22	0.38
		S-5	-0.12440	0.10	0.82	-0.46	0.21
		S-6	-0.07636	0.11	0.98	-0.44	0.29
		I-2	0.07942	0.08	0.90	-0.22	0.38
		I-3	0.07942	0.08	0.90	-0.22	0.38

\*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Resultados del Test HSD de Tuckey para el contenido en Fe. En dicha tabla aparece las diferencias de las medias en los diferentes perfiles, y la estimación con una confianza al 95% de la diferencia entre las concentraciones de Fe entre cada pareja de perfiles. Los valores estadísticamente diferentes aparecen indicados en negrita y con un \*

Variable dependiente	(I) N° de Perfil	(J) N° de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza (95%) Límite inferior	Límite superior
<b>Fe</b>	S-1	S-5	<b>-,17445*</b>	0.04	<b>0.00</b>	-0.29	-0.06
		S-6	-0.02251	0.04	0.99	-0.14	0.10
		I-2	0.02502	0.04	0.99	-0.10	0.15
		I-3	0.01751	0.04	1.00	-0.11	0.15
		M-1	-0.01353	0.04	1.00	-0.14	0.12
	S-5	S-1	<b>,17445*</b>	0.04	<b>0.00</b>	0.06	0.29
		S-6	<b>,15194*</b>	0.04	<b>0.00</b>	0.05	0.26
		I-2	<b>,19947*</b>	0.04	<b>0.00</b>	0.09	0.31
		I-3	<b>,19196*</b>	0.04	<b>0.00</b>	0.08	0.31
		M-1	<b>,16092*</b>	0.04	<b>0.00</b>	0.04	0.28
	S-6	S-1	0.02251	0.04	0.99	-0.10	0.14
		S-5	<b>-,15194*</b>	0.04	<b>0.00</b>	-0.26	-0.05
		I-2	0.04753	0.04	0.81	-0.07	0.16
		I-3	0.04002	0.04	0.92	-0.08	0.16
		M-1	0.00897	0.04	1.00	-0.11	0.13
	I-2	S-1	-0.02502	0.04	0.99	-0.15	0.10
		S-5	<b>-,19947*</b>	0.04	<b>0.00</b>	-0.31	-0.09
		S-6	-0.04753	0.04	0.81	-0.16	0.07
		I-3	-0.00751	0.04	1.00	-0.13	0.12
		M-1	-0.03855	0.04	0.94	-0.16	0.08
	I-3	S-1	-0.01751	0.04	1.00	-0.15	0.11
		S-5	<b>-,19196*</b>	0.04	<b>0.00</b>	-0.31	-0.08
		S-6	-0.04002	0.04	0.92	-0.16	0.08
		I-2	0.00751	0.04	1.00	-0.12	0.13
		M-1	-0.03105	0.04	0.98	-0.16	0.10
	M-1	S-1	0.01353	0.04	1.00	-0.12	0.14
		S-5	<b>-,16092*</b>	0.04	<b>0.00</b>	-0.28	-0.04
		S-6	-0.00897	0.04	1.00	-0.13	0.11
		I-2	0.03855	0.04	0.94	-0.08	0.16
		I-3	0.03105	0.04	0.98	-0.10	0.16

\*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Resultados del Test de Games-Howell para el contenido en Na. En dicha tabla aparece las diferencias de las medias en los diferentes perfiles, y la estimación con una confianza al 95% de la diferencia entre las concentraciones de Na entre cada pareja de perfiles. Los valores estadísticamente diferentes aparecen indicados en negrita y con un \*

Variable dependiente	(I) N° de Perfil	(J) N° de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95% Límite inferior	Límite superior
<b>Na</b>	S-1	S-5	0.02907	0.02	0.58	-0.04	0.09
		S-6	0.04120	0.02	0.27	-0.02	0.11
		I-2	0.04246	0.02	0.24	-0.02	0.11
		I-3	0.03723	0.02	0.34	-0.03	0.10
		M-1	0.03743	0.02	0.34	-0.03	0.10
	S-5	S-1	-0.02907	0.02	0.58	-0.09	0.04
		S-6	0.01213	0.00	0.05	0.00	0.02
		I-2	<b>,013390*</b>	0.00	<b>0.01</b>	0.00	0.02
		I-3	0.00816	0.00	0.13	0.00	0.02
		M-1	0.00836	0.00	0.17	0.00	0.02
	S-6	S-1	-0.04120	0.02	0.27	-0.11	0.02
		S-5	-0.01213	0.00	0.05	-0.02	0.00
		I-2	0.00126	0.00	1.00	-0.01	0.01

		I-3	-0.00397	0.00	0.73	-0.01	0.01
		M-1	-0.00378	0.00	0.83	-0.01	0.01
	I-2	S-1	-0.04246	0.02	0.24	-0.11	0.02
		S-5	<b>-,013390*</b>	0.00	<b>0.01</b>	-0.02	0.00
		S-6	-0.00126	0.00	1.00	-0.01	0.01
		I-3	<b>-,005227*</b>	0.00	<b>0.00</b>	-0.01	0.00
		M-1	-0.00503	0.00	0.11	-0.01	0.00
	I-3	S-1	-0.03723	0.02	0.34	-0.10	0.03
		S-5	-0.00816	0.00	0.13	-0.02	0.00
		S-6	0.00397	0.00	0.73	-0.01	0.01
		I-2	<b>,005227*</b>	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.01
		M-1	0.00019	0.00	1.00	-0.01	0.01
	M-1	S-1	-0.03743	0.02	0.34	-0.10	0.03
		S-5	-0.00836	0.00	0.17	-0.02	0.00
		S-6	0.00378	0.00	0.83	-0.01	0.01
		I-2	0.00503	0.00	0.11	0.00	0.01
		I-3	-0.00019	0.00	1.00	-0.01	0.01

\*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Resultados del Test de Games-Howell para el contenido en K. En dicha tabla aparece las diferencias de las medias en los diferentes perfiles, y la estimación con una confianza al 95% de la diferencia entre las concentraciones de K entre cada pareja de perfiles. Los valores estadísticamente diferentes aparecen indicados en negrita y con un \*

Variable dependiente	(I) N° de Perfil	(J) N° de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95% Límite inferior	Límite superior
<b>K</b>	S-1	S-5	<b>-,096078*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.15	-0.05
		S-6	-0.05237	0.03	0.65	-0.17	0.06
		I-2	0.00723	0.01	0.74	-0.01	0.03
		I-3	0.00118	0.01	1.00	-0.02	0.02
		M-1	-0.00409	0.01	1.00	-0.05	0.04
	S-5	S-1	<b>,096078*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.05	0.15
		S-6	0.04371	0.04	0.83	-0.08	0.16
		I-2	<b>,103310*</b>	0.01	<b>0.00</b>	0.06	0.15
		I-3	<b>,097261*</b>	0.01	<b>0.00</b>	0.05	0.15
		M-1	<b>,091987*</b>	0.02	<b>0.00</b>	0.03	0.15
	S-6	S-1	0.05237	0.03	0.65	-0.06	0.17
		S-5	-0.04371	0.04	0.83	-0.16	0.08
		I-2	0.05960	0.03	0.52	-0.06	0.18
		I-3	0.05355	0.03	0.62	-0.06	0.17
		M-1	0.04828	0.04	0.74	-0.07	0.17
	I-2	S-1	-0.00723	0.01	0.74	-0.03	0.01
		S-5	<b>-,103310*</b>	0.01	<b>0.00</b>	-0.15	-0.06
		S-6	-0.05960	0.03	0.52	-0.18	0.06
		I-3	-0.00605	0.00	0.08	-0.01	0.00
		M-1	-0.01132	0.01	0.90	-0.05	0.03
	I-3	S-1	-0.00118	0.01	1.00	-0.02	0.02
		S-5	<b>-,097261*</b>	0.01	<b>0.00</b>	-0.15	-0.05
		S-6	-0.05355	0.03	0.62	-0.17	0.06
		I-2	0.00605	0.00	0.08	0.00	0.01
		M-1	-0.00527	0.01	1.00	-0.05	0.04
	M-1	S-1	0.00409	0.01	1.00	-0.04	0.05
		S-5	<b>-,091987*</b>	0.02	<b>0.00</b>	-0.15	-0.03
		S-6	-0.04828	0.04	0.74	-0.17	0.07
		I-2	0.01132	0.01	0.90	-0.03	0.05
		I-3	0.00527	0.01	1.00	-0.04	0.05

\*. La diferencia de medias es significativa al nivel 0.05.

Variable dependiente	(I) N° de Perfil	(J) N° de Perfil	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95% Límite inferior	Límite superior
<b>Mn</b>	S-1	S-5	<b>-,0054157*</b>	0.00	<b>0.00</b>	-0.01	0.00
		S-6	-0.01377	0.01	0.37	-0.04	0.01
		I-2	<b>-,0071561*</b>	0.00	<b>0.00</b>	-0.01	-0.01
		I-3	<b>-,0095056*</b>	0.00	<b>0.00</b>	-0.01	-0.01
		M-1	-0.01988	0.01	0.24	-0.05	0.01
	S-5	S-1	<b>,0054157*</b>	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.01
		S-6	-0.00836	0.01	0.80	-0.03	0.01
		I-2	-0.00174	0.00	0.61	-0.01	0.00
		I-3	<b>-,0040899*</b>	0.00	<b>0.03</b>	-0.01	0.00
		M-1	-0.01447	0.01	0.52	-0.04	0.02
	S-6	S-1	0.01377	0.01	0.37	-0.01	0.04
		S-5	0.00836	0.01	0.80	-0.01	0.03
		I-2	0.00662	0.01	0.91	-0.02	0.03
		I-3	0.00427	0.01	0.98	-0.02	0.03
		M-1	-0.00611	0.01	0.99	-0.04	0.03
	I-2	S-1	<b>,0071561*</b>	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.01
		S-5	0.00174	0.00	0.61	0.00	0.01
		S-6	-0.00662	0.01	0.91	-0.03	0.02
		I-3	<b>-,0023495*</b>	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00
		M-1	-0.01273	0.01	0.63	-0.04	0.02
	I-3	S-1	<b>,0095056*</b>	0.00	<b>0.00</b>	0.01	0.01
		S-5	<b>,0040899*</b>	0.00	<b>0.03</b>	0.00	0.01
		S-6	-0.00427	0.01	0.98	-0.03	0.02
		I-2	<b>,0023495*</b>	0.00	<b>0.00</b>	0.00	0.00
		M-1	-0.01038	0.01	0.78	-0.04	0.02
	M-1	S-1	0.01988	0.01	0.24	-0.01	0.05
		S-5	0.01447	0.01	0.52	-0.02	0.04
		S-6	0.00611	0.01	0.99	-0.03	0.04
		I-2	0.01273	0.01	0.63	-0.02	0.04
		I-3	0.01038	0.01	0.78	-0.02	0.04

## Anexo 2E. Isótopos Estables

Isótopos estables analizados en los 12 perfiles estudiados en Alicún de las Torres.

MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)
S1-25	-0.96	-8.30	S1-290	-0.85	-6.69	S2-220	0.93	-5.71	S5-50	0.00	-8.77
S1-30	-0.83	-8.30	S1-295	-1.06	-6.74	S2-225	0.96	-5.17	S5-55	-0.83	-10.90
S1-35	-0.44	-7.76	S1-300	-0.94	-7.00	S2-230	1.21	-5.98	S5-60	0.14	-8.69
S1-40	-0.68	-8.05	S1-305	-1.32	-6.63	S2-235	0.50	-6.52	S5-65	0.15	-8.95
S1-45	-0.79	-7.56	S1-310	-1.15	-6.94	S2-240	0.35	-6.74	S5-70	0.09	-8.78
S1-50	-0.21	-8.18	S1-315	-0.76	-7.29	S2-245	-0.14	-5.90	S5-75	0.15	-8.55
S1-55	-0.46	-7.95	S1-320	-0.78	-6.95	S2-250	0.74	-6.55	S5-80	0.11	-8.72
S1-60	-0.22	-7.62	S1-325	-0.97	-6.41	S2-255	-0.36	-6.08	S5-85	0.32	-8.83
S1-65	0.04	-7.65	S1-330	-0.09	-7.10	S2-260	0.51	-5.30	S5-90	0.04	-9.10
S1-70	0.03	-7.82	S2-0	0.36	-7.36	S2-265	-0.05	-7.94	S5-95	0.16	-8.87
S1-75	-0.59	-7.59	S2-5	-0.09	-6.88	S2-270	0.53	-5.68	S5-100	0.13	-9.16
S1-80	-0.08	-7.75	S2-10	0.03	-5.99	S2-275	0.44	-5.83	S5-105	0.05	-9.04
S1-85	-0.28	-7.52	S2-15	0.19	-8.22	S2-280	0.65	-6.42	S5-110	-0.04	-9.05
S1-90	0.11	-8.15	S2-20	0.03	-5.81	S2-285	0.68	-6.26	S5-115	0.26	-9.13
S1-95	0.22	-7.79	S2-25	-0.17	-6.00	S3-0	-0.19	-6.77	S5-120	0.26	-8.30
S1-100	-0.25	-7.67	S2-30	-0.22	-5.98	S3-5	-0.15	-5.53	S5-125	0.34	-8.64
S1-105	-0.73	-8.59	S2-35	0.08	-5.90	S3-10	0.04	-5.38	S5-130	-0.03	-9.06
S1-110	-1.99	-10.07	S2-40	0.22	-5.67	S3-15	-0.15	-5.97	S5-135	-0.09	-8.96
S1-115	-0.90	-7.98	S2-45	0.27	-5.37	S3-20	0.01	-6.28	S5-140	-0.13	-9.05
S1-120	-0.88	-8.70	S2-50	0.40	-5.47	S3-25	-0.02	-5.26	S5-145	-0.08	-8.78
S1-125	-0.57	-7.90	S2-55	0.30	-5.49	S3-30	0.28	-5.87	S5-150	-0.27	-8.74
S1-130	-0.42	-8.34	S2-60	0.22	-5.68	S3-35	-0.16	-5.48	S5-155	-0.34	-8.50
S1-135	-0.33	-8.08	S2-65	0.18	-6.03	S3-40	-0.20	-4.86	S5-160	-0.18	-8.29
S1-140	-0.35	-7.54	S2-70	1.3		S3-50	0.50	-6.11	S5-165	-0.22	-8.65
S1-145	-0.34	-7.76	S2-75	-1.18	-5.63	S3-55	0.17	-7.48	S5-170	-0.05	-8.06
S1-150	-1.07	-7.98	S2-80	-0.62	-5.20	S4-0	-0.08	-5.83	S5-175	-0.68	-7.68
S1-155	-0.10	-8.05	S2-85	0.47	-5.98	S4-5	-0.23	-6.39	S5-180	0.01	-7.68
S1-160	-0.38	-7.83	S2-90	0.02	-8.25	S4-10	-0.25	-6.43	S5-185	-0.07	-8.42
S1-165	-0.39	-8.05	S2-95	-0.75	-4.37	S4-15	-0.14	-7.13	S5-190	-0.03	-8.96
S1-170	-0.74	-7.72	S2-100	-0.66	-3.95	S4-20	-0.65	-6.88	S5-195	-0.15	-9.19
S1-175	-0.57	-7.76	S2-105	-0.99	-4.77	S4-25	-0.21	-7.11	S5-200	-0.28	-8.16
S1-180	-0.54	-7.73	S2-110	0.47	-4.99	S4-30	-0.52	-7.95	S5-205	-0.03	-8.72
S1-185	-0.69	-7.58	S2-115	0.76	-5.60	S4-35	-0.51	-7.27	S5-210	0.13	-8.63
S1-190	-1.08	-7.94	S2-120	0.65	-5.45	S4-40	-1.14	-9.64	S5-215	0.20	-8.86
S1-195	-0.76	-7.85	S2-125	0.93	-5.69	S4-45	-1.13	-9.50	S5-220	0.08	-8.33
S1-200	-0.77	-8.04	S2-130	0.62	-5.81	S4-50	-1.25	-7.57	S5-225	0.02	-7.59
S1-205	-0.71	-7.56	S2-135	1.16	-6.80	S4-55	-1.08	-7.30	S5-230	0.06	-7.75
S1-210	-0.71	-7.50	S2-140	0.85	-5.69	S4-60			S5-235	-0.01	-8.71
S1-215	-0.64	-7.43	S2-145	0.99	-5.45	S4-65	-0.91	-7.63	S5-240	-0.75	-8.43
S1-220	-0.74	-7.18	S2-150	1.18	-6.17	S4-70	-0.54	-7.76	S5-245	-0.24	-8.04
S1-225	-0.76	-7.30	S2-155	1.3		S4-75	-0.71	-8.96	S5-250	-0.44	-8.06
S1-230	-1.03	-7.24	S2-160	1.08	-5.58	S4-80	-0.96	-8.92	S5-255	-0.15	-7.95
S1-235	-1.00	-7.14	S2-165	0.77	-5.11	S4-85	-1.22	-8.95	S5-260	-0.18	-8.67
S1-240	-0.93	-6.99	S2-170	0.33	-4.68	S4-90	0.15	-9.12	S5-265	-0.08	-8.60
S1-245	-0.88	-6.70	S2-175	0.83	-4.69	S5-5	0.21	-8.71	S5-270	-0.45	-8.64
S1-250	-0.91	-6.65	S2-180	0.21	-4.89	S5-10	0.06	-8.68	S5-275	-0.31	-8.49
S1-255	-0.97	-6.55	S2-185	-0.11	-4.55	S5-15	0.20	-8.98	S5-280	-0.33	-8.61
S1-260	-0.79	-6.64	S2-190	1.13	-5.51	S5-20	0.07	-8.95	S5-285	-0.52	-8.54
S1-265	-1.96	-8.35	S2-195	0.70	-4.71	S5-25	0.01	-8.94	S5-290	-0.32	-8.34
S1-270	-1.00	-6.23	S2-200	0.44	-5.49	S5-30	-0.07	-9.01	S5-295	-1.37	-10.16
S1-275	-0.78	-6.37	S2-205	0.40	-4.89	S5-35	0.02	-8.87	S5-300	-0.57	-8.22
S1-280	-0.91	-6.59	S2-210	-0.02	-4.39	S5-40	-0.17	-8.73	S5-305	-0.74	-8.40
S1-285	-0.99	-6.26	S2-215	0.66	-4.96	S5-45	0.03	-9.09	S5-310	-0.35	-8.25



MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)
S5-315	-0.50	-8.21	S5-580	-0.37	-9.51	S6-175	0.21	-7.83	S6-390	1.97	-4.47
S5-320	-0.69	-8.51	S5-585	-0.01	-9.60	S6-180	0.28	-8.65	S6-391	1.47	-5.39
S5-325	-0.33	-8.36	S5-590	-0.50	-9.18	S6-185	0.20	-7.45	S6-393	1.20	-6.03
S5-330	-0.48	-8.36	S5-595	-0.87	-8.04	S6-190	0.16	-8.17	S6-395	0.88	-6.26
S5-335	-0.39	-8.31	S5-600	-0.67	-8.94	S6-195	-0.13	-8.18	S6-397	1.24	-5.77
S5-340	-0.52	-8.51	S5-605	-0.63	-8.56	S6-200	-0.17	-9.29	S6-399	1.13	-6.28
S5-345	-0.70	-8.61	S5-610	-0.58	-8.84	S6-205	0.05	-8.51	S6-400	0.89	-4.41
S5-350	-0.73	-8.72	S5-615	-0.17	-9.74	S6-210	-0.09	-8.94	S6-402	0.64	-6.03
S5-355	-0.33	-8.94	S5-620	-0.43	-9.33	S6-215	-0.22	-8.93	S6-404	0.37	-6.47
S5-360	-0.68	-8.92	S5-625	-1.16	-8.26	S6-220	-0.10	-8.41	S6-405	0.32	-6.61
S5-365	-0.53	-8.52	S5-630	-0.69	-9.16	S6-225	0.11	-8.60	S6-410	1.17	-5.56
S5-370	-0.60	-8.59	S5-635	-0.45	-9.64	S6-230	-0.32	-9.04	S6-415	-2.33	-7.87
S5-375	-0.30	-8.52	S5-640	-0.99	-8.84	S6-235	-0.33	-9.00	S6-420	-1.45	-6.77
S5-380	-1.27	-8.30	S5-645	-0.03	-9.52	S6-240	-0.23	-7.31	S6-425	0.53	-5.84
S5-385	-0.91	-8.37	S5-650	-1.61	-11.57	S6-245	-1.31	-7.15	S6-430	0.32	-6.50
S5-390	-0.70	-9.18	S5-655	-0.67	-9.56	S6-250	0.01	-8.78	S6-435	0.26	-5.98
S5-395	-0.81	-9.00	S5-660	-0.23	-9.90	S6-255	-0.20	-8.28	S6-440	1.09	-6.46
S5-400	-0.70	-9.07	S5-665	-0.03	-9.04	S6-260	0.16	-8.80	S6-445	1.32	-7.54
S5-405	-0.57	-8.34	S6-0	-0.25	-8.54	S6-265	0.00	-9.07	S6-450	1.66	-6.65
S5-410	-1.14	-8.84	S6-5	-0.22	-8.62	S6-270	0.42	-7.31	S6-455	0.99	-7.81
S5-415	-2.23	-10.54	S6-10	0.02	-8.63	S6-275	0.15	-8.30	S6-460	0.40	-8.36
S5-420	-1.32	-8.93	S6-15	-0.11	-8.86	S6-280	0.22	-8.10	S6-465	0.86	-7.66
S5-425	-1.18	-8.11	S6-20	-0.41	-8.62	S6-285	0.32	-7.87	S6-470	-0.68	-7.65
S5-430	-1.45	-8.67	S6-25	-0.19	-9.16	S6-290	0.04	-7.77	S6-475	0.94	-6.79
S5-435	-1.44	-8.65	S6-30	-0.22	-8.60	S6-295	0.41	-7.32	S6-480	0.48	-6.58
S5-440	-1.33	-8.27	S6-35	-0.25	-9.25	S6-300	0.43	-8.62	S6-485	0.26	-7.63
S5-445	-1.00	-8.63	S6-40	-0.12	-9.15	S6-305	0.86	-6.59	S6-490	0.75	-7.29
S5-450	-1.24	-8.71	S6-45	-0.13	-8.85	S6-310	0.30	-7.56	S6-495	0.31	-7.47
S5-455	-1.17	-8.31	S6-50	-0.12	-8.74	S6-315	0.15	-7.09	S6-500	0.27	-6.82
S5-460	-1.20	-8.93	S6-55	-0.08	-8.71	S6-320	0.76	-7.55	S6-505	0.43	-7.26
S5-465	-1.00	-9.30	S6-60	-0.17	-8.41	S6-325	0.76	-7.33	S6-510	-0.28	-8.68
S5-470	-1.57	-8.95	S6-65	-0.43	-8.61	S6-330	0.10	-8.07	S6-515	0.58	-7.78
S5-475	-1.04	-9.21	S6-70	-0.28	-8.23	S6-331	0.58	-8.73	S6-520	0.41	-7.62
S5-480	-0.59	-8.36	S6-75	-0.68	-8.69	S6-332	1.48	-7.46	S6-525	0.21	-7.64
S5-485	-0.19	-7.56	S6-80	-0.01	-8.17	S6-333	1.38	-7.43	S6-530	0.31	-7.22
S5-490	-0.05	-8.19	S6-85	-0.61	-8.66	S6-334	1.24	-6.73	S6-540	0.56	-8.12
S5-495	-0.51	-8.13	S6-90	-0.51	-8.51	S6-335	0.09	-4.86	S6-545	0.46	-8.34
S5-500	-0.58	-7.92	S6-95	-0.26	-8.27	S6-336	0.65	-7.30	S7-0	-0.54	-8.53
S5-505	-0.30	-7.93	S6-100	-0.30	-7.95	S6-337	0.25	-7.12	S7-5	-0.54	-8.38
S5-510	-0.21	-8.76	S6-105	0.04	-8.21	S6-338	0.24	-8.66	S7-10	-0.44	-7.72
S5-515	-0.08	-9.24	S6-110	0.11	-7.77	S6-339	0.41	-7.58	S7-15	-1.01	-7.42
S5-520	0.05	-9.25	S6-115	-0.23	-8.57	S6-340	0.95	-6.55	S7-20	-0.32	-8.03
S5-525	-0.99	-9.28	S6-120	0.01	-8.01	S6-345	0.50	-6.82	S7-25	-2.72	-7.35
S5-530	-1.17	-9.16	S6-125	-0.04	-8.45	S6-350	0.50	-7.05	S7-30	-1.73	-6.83
S5-535	-1.88	-11.64	S6-130	-0.35	-8.18	S6-355	0.17	-7.13	S7-35	-1.06	-8.61
S5-540	0.01	-9.84	S6-135	0.25	-7.42	S6-360	0.26	-7.68	S7-40	-0.97	-8.13
S5-545	-0.54	-9.31	S6-140	-0.43	-8.32	S6-365	0.08	-7.62	S7-45	-0.79	-8.07
S5-550	-0.68	-9.50	S6-145	-0.19	-7.34	S6-370	-0.22	-7.87	S7-50	-0.70	-8.26
S5-555	-0.62	-9.40	S6-150	-0.35	-7.76	S6-375	-0.37	-7.91	S7-55	-0.49	-7.26
S5-560	0.22	-9.90	S6-155	-0.20	-7.77	S6-380	0.24	-7.37	S7-60	-0.14	-8.00
S5-565	-0.87	-8.25	S6-160	-0.30	-8.43	S6-385	0.23	-7.10	S7-65	-0.39	-7.69
S5-570	-0.86	-8.95	S6-165	-0.39	-8.60	S6-386	1.91	-4.52	S7-70	-0.70	-10.00
S5-575	-0.20	-9.34	S6-170	0.05	-8.85	S6-389	1.28	-5.56	S7-75	-0.33	-8.30

MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)
S7-90	-1.16	-7.58	I2-110	-0.71	-8.77	I2-460	-1.03	-9.75	I3-235	-1.23	-8.75
S7-95	-0.70	-8.13	I2-115	-0.74	-8.61	I2-465	-0.77	-9.55	I3-240	-1.21	-8.69
S7-100	-0.74	-7.53	I2-120	-1.10	-8.80	I2-480	-1.00	-9.71	I3-245	-1.10	-8.02
S7-105	-0.46	-8.00	I2-130	-0.81	-8.97	I2-485	-0.90	-9.59	I3-250	-1.17	-8.05
I1-0	-0.72	-8.76	I2-135	-0.68	-8.01	I2-490	-1.42	-9.63	I3-255	-1.05	-7.98
I1-5	-1.24	-9.16	I2-140	-0.94	-8.32	I2-500	-0.95	-9.56	I3-260	-1.28	-9.48
I1-10	-0.97	-9.07	I2-145	-0.78	-7.87	I3-0	-1.11	-9.65	I3-265	-1.40	-9.36
I1-15	-0.85	-8.70	I2-150	-0.91	-8.92	I3-5	-1.16	-9.72	I3-270	-1.33	-9.00
I1-20	-0.80	-9.21	I2-155	-1.08	-8.51	I3-10	-1.17	-9.83	I3-275	-1.18	-9.35
I1-25	-0.63	-8.91	I2-160	-1.33	-8.90	I3-15	-1.16	-9.51	I3-280	-1.09	-9.45
I1-30	-0.83	-9.00	I2-165	-0.81	-9.64	I3-20	-1.17	-9.80	I3-285	-1.23	-9.72
I1-35	-0.66	-8.71	I2-170	-1.21	-9.08	I3-25	-1.33	-8.63	I3-290	-1.14	-9.41
I1-40	-0.79	-9.04	I2-175	-0.90	-9.58	I3-30	-1.28	-9.10	I3-295	-1.13	-9.36
I1-45	-0.77	-8.80	I2-180	-0.70	-9.07	I3-35	-1.25	-9.11	I3-300	-1.30	-9.40
I1-50	-0.68	-8.62	I2-185	-0.14	-8.65	I3-40	-1.17	-9.17	I3-305	-0.75	-9.63
I1-55	-0.61	-8.80	I2-190	-0.75	-9.37	I3-45	-1.28	-9.20	I3-310	-1.01	-9.64
I1-60	-0.58	-8.94	I2-195	-0.37	-9.31	I3-50	-1.11	-9.29	I3-315	-2.20	-11.37
I1-65	-0.61	-8.79	I2-200	-1.17	-9.39	I3-55	-1.08	-9.66	I3-320	-1.05	-9.50
I1-70	-0.31	-8.65	I2-205	-0.92	-8.76	I3-60	-1.18	-9.65	I3-325	-1.11	-9.58
I1-75	-0.43	-8.69	I2-210	-0.91	-8.57	I3-65	-1.41	-10.10	I3-330	-1.06	-9.44
I1-80	-0.54	-8.51	I2-215	-1.07	-8.78	I3-70	-1.02	-9.00	I3-335	-1.23	-9.65
I1-85	-1.02	-10.57	I2-220	-1.31	-9.48	I3-75	-1.07	-9.89	I3-340	-0.84	-9.34
I1-90	-0.24	-8.19	I2-225	-1.19	-9.14	I3-80	-1.28	-9.60	I3-345	-0.70	-9.15
I1-95	-0.19	-8.65	I2-230	-0.95	-9.20	I3-85	-1.36	-10.26	I3-350	-0.84	-9.24
I1-100	-0.20	-8.72	I2-235	-0.86	-8.43	I3-90	-1.53	-9.70	I3-355	-1.26	-9.36
I1-105	-0.28	-8.67	I2-240	-1.05	-9.20	I3-95	-0.99	-9.29	I3-360	-0.83	-9.22
I1-110	0.11	-8.19	I2-245	-0.90	-8.93	I3-100	-1.55	-9.78	I3-365	-0.99	-9.15
I1-115	0.08	-8.16	I2-250	-0.88	-8.94	I3-105	-1.32	-9.90	I3-370	-0.93	-9.46
I1-120	-0.11	-8.67	I2-255	-0.81	-8.55	I3-110	-1.22	-10.20	I3-375	-1.17	-9.39
I1-125	0.06	-8.42	I2-260	-0.90	-8.30	I3-115	-1.24	-9.64	M1-0	0.33	-8.17
I1-130	0.11	-8.19	I2-265	-1.14	-9.23	I3-120	-1.26	-9.03	M1-5	0.48	-8.34
I2-0	-0.63	-8.53	I2-270	-1.83	-9.24	I3-125	-1.22	-9.79	M1-10	0.37	-7.15
I2-5	-0.55	-9.14	I2-275	-0.90	-9.23	I3-130	-1.25	-10.08	M1-15	0.13	-7.76
I2-10	-0.78	-9.02	I2-280	-1.50	-8.65	I3-135	-1.36	-10.01	M1-20	-0.21	-7.84
I2-15	-0.77	-9.06	I2-285	-1.74	-9.32	I3-140	-1.46	-10.25	M1-25	0.50	-7.46
I2-20	-0.89	-9.31	I2-350	-0.78	-9.29	I3-145	-1.37	-9.93	M1-30	0.53	-6.30
I2-25	-1.22	-8.96	I2-355	-0.52	-8.91	I3-150	-1.35	-9.97	M1-35	0.39	-7.70
I2-30	-0.85	-8.22	I2-360	-0.35	-8.87	I3-155	-1.35	-9.62	M1-40	0.35	-7.59
I2-35	-0.80	-8.78	I2-365	-1.24	-8.58	I3-160	-1.61	-9.59	M1-45	0.44	-7.13
I2-40	-0.94	-8.23	I2-370	-0.56	-9.34	I3-165	-1.83	-9.91	M1-50	0.67	-8.04
I2-45	-1.08	-8.31	I2-375	-1.06	-8.66	I3-170	-1.31	-10.23	M1-55	-0.05	-8.23
I2-50	-1.12	-8.68	I2-380	-1.00	-8.43	I3-175	-1.35	-10.23	M1-60	0.42	-7.70
I2-55	-0.73	-8.80	I2-385	-1.23	-9.22	I3-180	-1.11	-9.57	M1-65	0.46	-8.78
I2-60	-0.73	-8.74	I2-390	-0.70	-9.34	I3-185	-1.04	-9.35	M1-70	0.81	-7.97
I2-65	-0.61	-8.37	I2-395	-1.09	-8.70	I3-190	-1.07	-9.27	M1-75	0.49	-8.68
I2-70	-0.56	-8.35	I2-405	-2.03	-9.60	I3-195	-1.18	-10.18	M1-80	0.40	-8.57
I2-75	-0.74	-7.94	I2-420	-1.51	-9.15	I3-200	-1.08	-9.55	M1-85	0.64	-7.93
I2-80	-0.73	-8.91	I2-425	-0.70	-9.42	I3-205	-1.12	-9.77	M1-90	0.54	-8.02
I2-85	-0.74	-8.87	I2-430	-0.92	-9.35	I3-210	-1.14	-9.70	M1-95	-0.87	-7.20
I2-90	-0.88	-9.05	I2-435	-1.11	-8.91	I3-215	-1.27	-9.58	M1-100	-1.61	-7.40
I2-95	-0.61	-8.80	I2-440	-1.45	-8.90	I3-220	-2.25	-9.44	M1-105	-1.20	-7.18
I2-100	-0.55	-7.96	I2-445	-1.01	-9.62	I3-225	-1.45	-9.29	M1-110	-1.08	-7.64
I2-105	-0.69	-8.63	I2-450	-0.96	-9.64	I3-230	-1.07	-8.53	M1-115	-0.76	-7.88

MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)	MUES.	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)
M1-120	-0.79	-7.84	M1-420	0.82	-7.04	M2-130	0.57	-6.39
M1-125	-0.38	-7.95	M1-425	0.82	-6.18	M2-135	0.18	-5.91
M1-130	-0.06	-7.73	M1-430	0.52	-7.68	M2-140	0.92	-5.87
M1-135	-0.23	-7.51	M1-435	1.30	-5.66	M2-145	0.83	-6.03
M1-140	-0.74	-8.40	M1-440	0.98	-6.46	M2-150	0.64	-6.40
M1-145	-0.42	-7.88	M1-445	0.81	-6.80	M2-155	0.31	-6.31
M1-150	-0.25	-8.45	M1-450	0.85	-6.41	M2-160	0.35	-6.00
M1-155	-0.41	-8.71	M1-455	0.28	-7.96	M2-165	0.42	-6.18
M1-160	0.01	-7.72	M1-460	0.07	-8.32	M2-170	0.44	-5.92
M1-165	-0.15	-8.15	M1-465	0.46	-7.30	M2-175	0.43	-6.17
M1-170	0.53	-7.37	M1-470	0.12	-8.15	M2-180	0.46	-5.91
M1-175	0.46	-7.69	M1-475	0.75	-6.98	M2-185	0.45	-6.01
M1-180	0.14	-7.59	M1-480	0.07	-8.88	M2-190	0.72	-5.35
M1-185	0.36	-7.56	M1-485	0.09	-8.60	M2-195	0.36	-6.31
M1-190	-0.13	-8.41	M1-490	0.15	-8.74	M2-200	0.02	-6.50
M1-195	-0.72	-8.61	M1-495	0.17	-9.26	M2-205	-0.45	-6.24
M1-200	-0.39	-7.89	M1-500	0.55	-8.40	M2-210	-0.55	-6.91
M1-205	-0.04	-7.78	M1-505	0.10	-8.78	M2-215	0.03	-7.00
M1-210	-0.81	-8.27	M1-510	0.26	-8.69	M2-220	-0.39	-6.96
M1-215	-0.85	-8.43	M1-515	0.42	-8.50	M2-225	0.02	-7.11
M1-220	0.35	-7.32	M1-520	0.73	-8.44	M2-230	-0.11	-6.58
M1-225	-0.46	-7.05	M1-525	-0.05	-8.57	M2-235	0.01	-6.53
M1-230	-0.36	-7.27	M1-530	1.19	-7.72	M2-240	0.52	-6.31
M1-235	-0.09	-7.61	M1-535	0.62	-8.44			
M1-275	-0.21	-8.66	M1-540	0.16	-8.61			
M1-280	-0.36	-8.93	M1-545	0.51	-8.64			
M1-285	-0.40	-9.06	M1-550	1.00	-7.33			
M1-290	-0.86	-8.73	M2-0	1.45	-4.76			
M1-295	-0.03	-7.85	M2-5	1.50	-4.99			
M1-300	0.09	-8.70	M2-10	1.52	-5.72			
M1-305	-0.31	-9.33	M2-15	0.81	-4.91			
M1-310	0.39	-9.07	M2-20	1.57	-7.21			
M1-315	0.04	-9.59	M2-25	1.31	-7.74			
M1-320	-0.07	-9.47	M2-30	1.75	-6.15			
M1-325	-0.27	-9.62	M2-35	1.20	-5.28			
M1-330	-0.09	-9.40	M2-40	0.97	-6.66			
M1-335	-0.32	-9.49	M2-45	0.77	-6.56			
M1-340	-0.05	-9.69	M2-50	1.05	-5.79			
M1-345	-0.34	-9.45	M2-55	0.50	-5.24			
M1-350	-0.05	-9.32	M2-60	0.50	-5.82			
M1-355	-0.02	-9.45	M2-65	0.73	-5.78			
M1-360	0.27	-8.83	M2-70	0.64	-6.92			
M1-365	0.23	-9.15	M2-75	0.70	-6.17			
M1-370	0.45	-8.57	M2-80	0.82	-6.46			
M1-375	0.73	-8.28	M2-85	1.11	-5.24			
M1-380	-0.15	-9.22	M2-90	0.35	-7.54			
M1-385	0.27	-8.54	M2-95	0.96	-5.68			
M1-390	0.02	-9.12	M2-100	0.94	-6.16			
M1-395	0.32	-8.39	M2-105	1.00	-5.98			
M1-400	-0.02	-9.32	M2-110	0.71	-6.09			
M1-405	0.64	-7.66	M2-115	0.68	-5.84			
M1-410	-0.41	-8.48	M2-120	0.48	-5.94			
M1-415	1.32	-6.72	M2-125	0.27	-5.84			

Isótopos estables analizados en los mármoles  
Del acuífero alpujárride y de El Mencal.

MÁRMOLES			
Unidad. Hidrogeológica	Muestra	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ (V-PDB)
Alpujárride	Qui-7a	2.66	-8.55
	Qui7-b	2.22	-0.04
	Bq-2	2.35	-1.07
	Bq-4a	2.90	-0.80
	Bq-4b	3.41	-1.50
	Bq-5	2.15	-5.53
	Bq-11	2.76	-2.84
	Sb-9	2.13	1.87
	HV-1	0.55	-0.87
	NF-10	0.53	-8.93
Mencal	Rj-1	0.66	-6.81
	Rj-2	1.83	-0.90
	Rj-3	1.74	-0.47
	Rj-4	1.44	-1.07
	Rj-5	0.17	-5.17
	M-1	0.18	-1.54
	M-2	1.52	-1.42

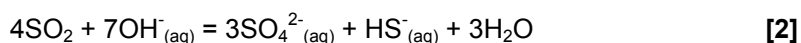
## **Anexo 3. GASES**



### **Anexo 3A. Toma de Muestras de Gases Libres mediante las Ampollas de Vidrio.**

La morfología de una ampolla de gas consiste en un cilindro de cristal con dos extremos (Fig. 8): en el primero se adapta una llave-grifo de teflón, mientras que en el otro, denominado vía de entrada, es por donde se introduce la solución alcalina y realiza el vacío mediante una bomba de impulsión.

Como se ha dicho anteriormente, la solución alcalina se añade para eliminar las especies gaseosas más importantes y enriquecer aquellas que están en muy baja concentración. Al realizar el análisis de los gases, se comprobó que, aunque el CO<sub>2</sub> era el gas ácido más abundante, el N<sub>2</sub> era con mucho el gas mayoritario. No obstante, al ponerse en contacto el gas ácido (CO<sub>2</sub>) con la solución alcalina se produjeron débilmente, y como es lo general, las siguientes reacciones (Symonds et al., 1994):



En el caso de las manifestaciones burbujeantes a temperaturas superiores a 30°C, como es el caso de Alicún de las Torres, el vapor de agua se condensa dentro de la ampolla, mientras que los gases no condensables como el H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e hidrocarburos, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y gases nobles ocupan el espacio vacío de la ampolla. A este respecto, conviene tener en cuenta que el CO reacciona según la ecuación [6], que es muy significativa, pero que en el caso que nos ocupa no tiene demasiado interés ya que las aguas del manantial de Alicún de las Torres están exentas de monóxido de carbono.





Fig. A3. 1. Ampollas para tomar muestras de gases de gases libres equipadas con una llave-grifo de teflón y la vía de entrada para el gas. La ampolla de la izquierda es previa a la toma de la muestra y la de la derecha es posterior a la toma de la muestra. El color blanco de la primera es debido a la suspensión de  $\text{NaOH-Cd(OH)}_2$ , mientras que el color amarillo de la segunda se debe a la presencia de  $\text{CdS}$  insoluble, formado al reaccionar el  $\text{Cd(OH)}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ . Esta reacción no se observó en Alicún de las Torres ya que sus aguas están exentas de  $\text{H}_2\text{S}$ . La vía de entrada está rellena con agua MilliQ y envuelta con Parafilm®.

En resumen, el procedimiento seguido para preparar las ampollas de vidrio y recoger los gases libres es el siguiente:

1. Llenado de una ampolla de cristal de 60mL de capacidad con 20mL de una suspensión compuesta por  $\text{NaOH}$  4 M y 0.15 M  $\text{Cd(OH)}_2$  (ver Fig. 8).
2. Realización del vacío a la ampolla mediante una bomba rotativa ( $5\text{m}^3/\text{h}$ ), pesada de la ampolla antes de llenar la vía de entrada con agua bidestilada (MilliQ) y sellado posterior de dicha vía de entrada con Parafilm®.
3. Toma de los gases libres del manantial, llenando la vía de entrada con agua bidestilada (MilliQ) y sellando con Parafilm®.
4. Volver a pesar la ampolla portamuestras para determinar la cantidad de gas y vapor recogidos antes de la extracción del Parafilm® y el agua bidestilada (MilliQ) de la vía de entrada.

### **Cálculo del número de moles de los distintos componentes analizados**

Para expresar los valores analíticos en  $\mu\text{mol/mol}$ , es necesario saber el número de moles de la muestra de gas. Para calcular los moles de los distintos componentes analizados del gas en la solución ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{S}_8^0$ ), la cantidad en peso de cada uno de ellos fue dividido por su respectivo pesos moleculares. Por ejemplo, en el caso de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{S}_8^0$ , que han sido determinados como iones, se ha tenido en cuenta la relación entre el peso molecular del compuesto original y el de su correspondiente especie, e.g.  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ :  $34.066/96.066 = 0.355$ ). El número de moles al cual han de referirse los gases no condensables fue obtenido a partir de la ecuación de los gases ideales:  $n = PV/RT$ , donde  $P$  es la presión existente en el espacio vacío de la ampolla, medido previamente a su primera medida mediante cromatografía de gases;  $V$  representa el volumen de dicho espacio, obtenido mediante la diferencia entre el volumen total de la ampolla de gas ocupada por la solución [ $\text{NaOH}$  and  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ] y los mL de la muestra de gas; y  $T$  es la temperatura ambiente. Una vez obtenida la cantidad total de moles de la muestra de gas, fue posible determinar el número de moles de cada compuesto de gas inerte, basándose en sus concentraciones relativas medidas en la fase gaseosa que ocupaba el espacio vacío de la ampolla. Las concentraciones, expresadas en  $\mu\text{mol/mol}$ , fueron obtenidas por la relación entre los moles de cada compuesto gaseoso y los moles totales de la muestra.